

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

### Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da unidade curricular Dissertação

André Filipe Silva Costa Braga de Oliveira

Sika



### Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Professor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Engenheiro Joaquim Teles Nunes**

**Porto, janeiro de 2013**

## Agradecimentos

Durante a realização deste projeto surgiram diversas pessoas que me ajudaram e apoiaram a ultrapassar todas as dificuldades e obstáculos encontrados, fazendo com que conseguisse atingir os objetivos esperados. Como tal não podia deixar de lhes prestar o meu agradecimento.

Começo por agradecer ao Professor Adélio Mendes, orientador na FEUP, por toda a ajuda na resolução de problemas, pela disponibilidade e pelo acompanhamento ao longo da realização deste projeto.

Agradeço à Professora Margarida Bastos, pela compreensão e ajuda na resolução de problemas e apoio técnico.

Agradeço também à Sika pela oportunidade dada, em especial ao Engenheiro Teles Nunes, orientador na empresa, por toda a informação fornecida, apoio e ajuda prestada, Agradeço ainda a todos os colaboradores do Laboratório de Controlo de Qualidade e do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, em especial à Engenheira Yanibel Soares e ao Bruno Soeira pela disponibilidade, ajuda e paciência.

Por último, quero agradecer à minha família, à minha namorada e aos meus amigos pelo incentivo, paciência e contributos para a realização deste projeto.

## Resumo

A presente dissertação teve como objetivo o estudo e implementação de um método alternativo de quantificação da concentração de grupos Epóxi e de grupos Amina mais económico e mais rápido do que o atual. O método analítico considerado foi a espectroscopia MIR (mid-infrared spectroscopy).

Foram recolhidas e analisadas várias amostras de dois produtos usados como revestimentos por pintura de betão, semi-acabados SA#1 e SA#2. Estes produtos foram analisados por titulação para obter a concentração de grupos Epóxi no produto SA#1 e de grupos Amina no produto SA#2. Foram ainda obtidos os espectros MIR de todas as amostras destes dois produtos.

Após terem sido estudadas várias abordagens conclui-se que a altura do pico a  $1581\text{ cm}^{-1}$  e a área do pico a  $1606\text{ cm}^{-1}$  no espectro MIR se relacionavam bem com a concentração de grupos epóxi no produto SA#1 e que a área do pico a  $1606\text{ cm}^{-1}$  no espectro MIR se relacionava bem com a concentração de grupos amina no produto SA#2. Os modelos empíricos usados assumem comportamento linear da concentração em função da característica selecionada do espectro MIR.

Estas correlações permitirão um controlo em linha dos produtos que no caso do SA#1 a concentração em grupos epóxi deverá estar entre  $2,20\text{-}2,45\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  enquanto no caso do SA#2 a concentração em grupos amina deverá estar entre  $253\text{-}279\text{ mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** espectroscopia, infravermelho, epóxi, amina

## Abstract

The main goal of the project presented and developed in this dissertation has to do with the investigation and implementation of an alternative method about the quantification of the concentration of epoxy groups and amine groups, more economic and faster than the actual one. The considered analytic method was the MIR spectroscopy

Several samples of two products, SA#1 e SA#2, for concrete painting were taken and analyzed. These products were analysis by titration to obtain the epoxy group concentration in SA#1 product and in amine group concentration in SA#2 product. The MIR spectrum of every sample of these two products was taken.

After several approaches was conclude that the height of  $1581\text{ cm}^{-1}$  peak and the area of  $1606\text{ cm}^{-1}$  peak in MIR spectrum have a good correlation between the epoxy groups in SA#1 concentration and the area of  $1606\text{ cm}^{-1}$  peak in MIR spectrum have also a good correlation between the amine groups concentration in SA#2 product. The empirical models used have a linear behavior between the concentration and the chosen MIR characteristic.

These correlation allowed a product control in SA#1, epoxy group concentration must be between  $2,20\text{-}2,45\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  and in SA#2, the amine groups concentration must be between  $253\text{-}279\text{ mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key-words:** spectroscopy, infrared, epoxy, amine

## **Declaração**

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

---

André Filipe Silva Costa Braga de Oliveira

## Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do projeto. ....	1
1.2. A Sika .....	2
1.2.1. Atividade da empresa.....	2
1.2.2. Sika Portugal – Produtos Construção e Indústria, S.A.....	3
1.2.3. Unidade de Produção e Logística de Ovar .....	3
1.3. Contributos do trabalho .....	4
1.4. Organização da tese .....	5
2. Estado de arte .....	6
3. Descrição técnica e discussão de resultados .....	13
3.1. Métodos Utilizados .....	14
3.1.1. Abordagem 1 .....	16
3.1.2. Abordagem 2 .....	26
3.1.3. Abordagem 3.....	30
3.2. Balanço económico .....	43
4. Conclusões.....	45
5. Avaliação do trabalho realizado.....	46
5.1. Objetivos realizados .....	46
5.2. Outros trabalhos realizados .....	46
5.3. Limitações e trabalho futuro.....	46
5.4. Apreciação final.....	46
Referências Bibliográficas .....	47
Anexo A – Organigrama da Sika Portugal, S.A.....	49
Anexo B – Espectros dos SA com linha de base .....	50
Anexo C – Figura com os valores das alturas e das áreas de epóxi. ....	58
Anexo D – Tabelas com os valores das alturas e das áreas.....	64

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Configurações usadas. ....	14
Tabela 2- Concentração de epóxi para diferentes amostras. ....	20
Tabela 3 – Concentração de epóxi para diferentes amostras.....	21
Tabela 4 - Valores da concentração de amina. ....	24
Tabela 5 - valores da concentração da amina.....	25
Tabela 6- Constantes da equação. ....	27
Tabela 7 – Valores da concentração de epóxi.....	27
Tabela 8 – Constantes da equação.....	27
Tabela 9 – Valores da concentração de epóxi.....	28
Tabela 10 – Constantes obtidas para a equação.....	28
Tabela 11 – Valores da concentração de amina. ....	29
Tabela 12 – Constantes obtidas para a equação.....	29
Tabela 13 – Valores da concentração da amina. ....	29
Tabela 14- Valores para altura e área dos picos da SA#1. ....	38
Tabela 15 – Valor das alturas dos picos do SA#2. ....	42
Tabela 16 – Balanço económico do SA#1.....	43
Tabela 17 – Balanço económico do SA#2.....	43
Tabela 18 – Custo anual dos SA ....	43
Tabela 19 – Tempo de análise.....	44
Tabela 19 - Valores da altura epóxi.....	64
Tabela 20 -Valores área, epóxi.....	65

## Índice de Figuras

Figura 1-Processo simplificado da unidade de produção e logística de Ovar.....	4
Figura 2 – Resina de Epóxi. <sup>[5]</sup> .....	6
Figura 3 – Forma estrutural da meta-xilenodiamina. <sup>[6]</sup> .....	7
Figura 4 - Forma estrutural da isoforonadiamina. <sup>[7]</sup> .....	7
Figura 5- Deformações das ligações. <sup>[9]</sup> .....	8
Figura 6 - Espectro da água. ....	9
Figura 7 – Esquema de funcionamento de ATR. <sup>[16]</sup> .....	10
Figura 8 – Espectrómetro PerkinElmer Spectrum Two IR Spectrometer.....	13
Figura 9 - Matérias-primas da SA#1. ....	14
Figura 10 – Matérias-primas do SA#2. ....	15
Figura 11 – Espectro do SA#1.....	16
Figura 12 – Espectro do SA#1 em absorvância. ....	17
Figura 13 – Exemplo da linha de base para calcular a altura do pico. ....	17
Figura 14 - Exemplo da linha de base para calcular a área do pico. ....	18
Figura 15 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm <sup>-1</sup> . ....	19
Figura 16 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1181cm <sup>-1</sup> . ....	19
Figura 17 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm <sup>-1</sup> .....	20
Figura 18 – Espectro do SA#2,Absorvância. ....	22
Figura 19 – Espectro do SA#2,Absorvância. ....	22
Figura 20 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico 2895 cm <sup>-1</sup> . ....	23
Figura 21 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico 1609 cm <sup>-1</sup> .....	23
Figura 22 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico 947 cm <sup>-1</sup> . ....	23
Figura 23 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 2895 cm <sup>-1</sup> . ....	24
Figura 24 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 1609 cm <sup>-1</sup> . ....	25
Figura 25 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 947 cm <sup>-1</sup> . ....	25
Figura 26 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1606 cm <sup>-1</sup> . ....	30
Figura 27 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1581 cm <sup>-1</sup> . ....	31
Figura 28 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1507 cm <sup>-1</sup> . ....	31
Figura 29 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm <sup>-1</sup> . ....	31
Figura 30 -Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm <sup>-1</sup> . ....	32
Figura 31 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1181 cm <sup>-1</sup> . ....	32
Figura 32 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 914 cm <sup>-1</sup> . ....	32
Figura 33 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 823 cm <sup>-1</sup> . ....	33
Figura 34 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 557 cm <sup>-1</sup> . ....	33
Figura 35 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1606 cm <sup>-1</sup> .....	34
Figura 36 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1581 cm <sup>-1</sup> .....	34
Figura 37 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1507cm <sup>-1</sup> . ....	34
Figura 38 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm <sup>-1</sup> .....	35
Figura 39 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm <sup>-1</sup> .....	35
Figura 40 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1181 cm <sup>-1</sup> .....	35
Figura 41 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 914 cm <sup>-1</sup> .....	36



Figura 42 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $823\text{cm}^{-1}$ .	36
Figura 43 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $557\text{cm}^{-1}$ .	36
Figura 44 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico $2895\text{cm}^{-1}$ .	39
Figura 45 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico $1609\text{cm}^{-1}$ .	39
Figura 46 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico $947\text{cm}^{-1}$ .	40
Figura 47 - Valores da área em função da concentração de amina, pico $2895\text{cm}^{-1}$ .	40
Figura 48 - Valores da área em função da concentração de amina, pico $1609\text{cm}^{-1}$ .	41
Figura 49 -Valores da área em função da concentração de amina, pico $947\text{cm}^{-1}$ .	41
Figura 50 – Linha de base para cálculo da altura do pico $557\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	50
Figura 51 - Linha de base para cálculo da área do pico $557\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	50
Figura 52 - Linha de base para cálculo da altura do pico $827\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	50
Figura 53 - Linha de base para cálculo da área do pico $827\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	51
Figura 54 - Linha de base para cálculo da altura do pico $914\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	51
Figura 55 - Linha de base para cálculo da área do pico $914\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	51
Figura 56 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1181\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	52
Figura 57 - Linha de base para cálculo da área do pico $1181\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	52
Figura 58 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1236\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	52
Figura 59 - Linha de base para cálculo da área do pico $1236\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	53
Figura 60 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1236\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	53
Figura 61 - Linha de base para cálculo da área do pico $1296\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	53
Figura 62 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1587\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	54
Figura 63 - Linha de base para cálculo da área do pico $157\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	54
Figura 64 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1606\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	54
Figura 65 - Linha de base para cálculo da área do pico $1606\text{cm}^{-1}$ , epóxi.	55
Figura 66 - Linha de base para cálculo da altura do pico $947\text{cm}^{-1}$ , amina.	55
Figura 67 - Linha de base para cálculo da área do pico $947\text{cm}^{-1}$ , amina.	55
Figura 68 - Linha de base para cálculo da altura do pico $1606\text{cm}^{-1}$ , amina.	56
Figura 69 - Linha de base para cálculo da área do pico $1606\text{cm}^{-1}$ , amina.	56
Figura 70 - Linha de base para cálculo da altura do pico $2895\text{cm}^{-1}$ , amina.	56
Figura 71 - Linha de base para cálculo da área do pico $1606\text{cm}^{-1}$ , amina.	57
Figura 72 – Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $1606\text{cm}^{-1}$ .	58
Figura 73 – Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $1581\text{cm}^{-1}$ .	58
Figura 74 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $1507\text{cm}^{-1}$ .	59
Figura 75 -Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $1296\text{cm}^{-1}$ .	59
Figura 76 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $914\text{cm}^{-1}$ .	59
Figura 77 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $823\text{cm}^{-1}$ .	60
Figura 78 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico $557\text{cm}^{-1}$ .	60
Figura 79 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $1606\text{cm}^{-1}$ .	60
Figura 80 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $1581\text{cm}^{-1}$ .	61
Figura 81 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $1507\text{cm}^{-1}$ .	61
Figura 82 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $1296\text{cm}^{-1}$ .	61
Figura 83 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $1181\text{cm}^{-1}$ .	62
Figura 84 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $914\text{cm}^{-1}$ .	62
Figura 85 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $823\text{cm}^{-1}$ .	62
Figura 86 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico $557\text{cm}^{-1}$ .	63

## Notação e glossário

### Listas de símbolos

$A$	Absorvância
$\varepsilon$	Absorvidade molar
$l$	Distância que a luz tem que percorrer
$c$	Concentração
$T$	Transmitância
$\%T$	Transmitância em percentagem
$I$	Intensidade do raio incidente
$I_0$	Intensidade da luz proveniente da amostra
$\nu$	Concentração
$x$	Valor da altura/área do primeiro pico
$y$	Valor da altura/área do segundo pico
$a, b, d$	Constantes
$\lambda$	Comprimento de onda
$EP$	Concentração de epóxi
$IA$	Concentração de amina
$V_{ac}$	Volume de ácido perclórico gasto no ensaio até ao ponto de equivalência
$C_{ac}$	Normalização do ácido perclórico ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$f_{ml/L}$	Fator de diluição $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$
$f_{100g}$	Conversão para 100 g de amostra
$m_{amostra}$	Massa da amostra
$f_{mol/mg}$	Conversão de mol KOH para mg

### Lista de siglas

SA – Semi-Acabado

CQ – Controlo da qualidade

MIR – *mid infrared*

ATR – *Attenuated total reflectance*

FTIR - *Fourie transform infrared*

UATR – *Universal Attenuated total reflectance*



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento e Apresentação do projeto.

Este projeto foi realizado na empresa Sika Portugal, S.A. – Unidade de produção, logística e laboratórios de Ovar, na Área Tecnológica, e teve como objetivo a investigação e implementação de um método alternativo no controlo de qualidade de dois produtos usados como revestimentos por pintura de pavimentos. Estes produtos tomam a designação de produtos semi-acabados (SA) antes de terem passado pelo controlo de qualidade e antes de serem embalados.

O controlo da concentração de epóxi e de amina é muito importante para a aprovação dos SA. O controlo consiste na determinação das concentrações num determinado SA e verificação se essas mesmas concentrações estão dentro do intervalo limitativo.

O método atual para determinação das concentrações de epóxi e de amina dos SA#1 e #2, respetivamente, passa por fazer uma titulação num titulador automático. Na titulação em ambos os casos é usado como titulante o ácido perclórico a 0,1 molar em ácido acético 99-100%. No caso da determinação da concentração de epoxi, é usada como titulado uma solução composta por uma pequena amostra do SA#1 e por uma solução de brometo de tetraetilamonio em ácido acético e acetona. No caso da determinação da concentração de amina, é usada como titulado uma solução composta por uma pequena amostra do SA#2 e uma mistura de ácido acético e metil-isobutilcetona.

Devido à conjuntura económica e ao papel que o Laboratório de Controlo de Qualidade (CQ) desempenha no que diz respeito à aprovação dos SA é de extrema importância que o processo inerente seja o mais eficiente e eficaz possível. Com esta nota surge a motivação do projeto - diminuir o tempo de espera, a redução de custos relativamente a reagentes e a gestão de resíduos.

Nesse sentido foi proposto pelo I&D e CQ da Sika Portugal, S.A. a investigação de um método alternativo de quantificação da concentração usando a espectroscopia de infravermelho.

## **1.2. A Sika**

O Grupo Sika nasceu na Suíça em 1910, pela mão de Kasper Winkler, um imigrante austríaco. Inicialmente a empresa foi registada com o nome “Kasper Winkler & Co” e mais tarde mudou para “Sika”.

Tudo começou com a invenção de dois agentes de proteção e limpeza para granito, “Conservado” e “Purigo”, e um aditivo impermeabilizante e acelerador de presa para betão e argamassas, o “Sika-1”, usado pelos Caminhos de Ferro Suíços para impermeabilizar uma secção do túnel ferroviário de Gotthard, o que permitiu eletrificar a linha. Estes primeiros produtos foram a rampa de lançamento para uma vasta gama de soluções avançadas para os mais diversos problemas. <sup>[1]</sup>

Após algumas tentativas falhadas de vender os seus produtos fora da Suíça, Kasper Winkler conseguiu expandir a empresa, criando várias filiais por todo o mundo. A primeira foi em 1922, na Alemanha. Em 1930 expandiu pela Europa e América e em 1961 foi a vez da África do Norte e Ásia. Com sede em Baar - Suíça, o Grupo Sika está atualmente presente em 80 países com um total de 120 unidades fabris e conta com cerca de 15 200 colaboradores. <sup>[2]</sup>

O Grupo, que em 2010 completou o seu centenário, ao longo da sua história passou por diversas crises, mas conseguiu sempre ultrapassá-las, permitindo o fortalecimento da empresa, ano após ano. <sup>[2]</sup>

### **1.2.1. Atividade da empresa**

A Sika está dividida em duas áreas: Divisão de Construção e Divisão da Indústria. Num mercado em constante mudança como é o caso da construção, a capacidade de inovação é um critério chave para o sucesso. Assim, na Divisão Construção é possível encontrar soluções relacionadas com a tecnologia do betão, pavimentos, fixação, injeção, selagem de juntas, argamassas, revestimentos de proteção, coberturas, colagem elástica, reforço estrutural e impermeabilização. <sup>[2]</sup>

A Divisão Indústria, criada nos anos 80, desenvolve produtos, usualmente designados por mástiques, para colagem, selagem, isolamento e reforço para a indústria automóvel e naval e para o fabrico de autocarros, camiões e equipamentos ferroviários. Produz ainda produtos para painéis sanduíche, vidro estrutural e pás de rotores dos aerogeradores. A Sika Indústria é atualmente um dos maiores fornecedores mundiais deste tipo de soluções. <sup>[2]</sup>

### **1.2.2. Sika Portugal – Produtos Construção e Indústria, S.A.**

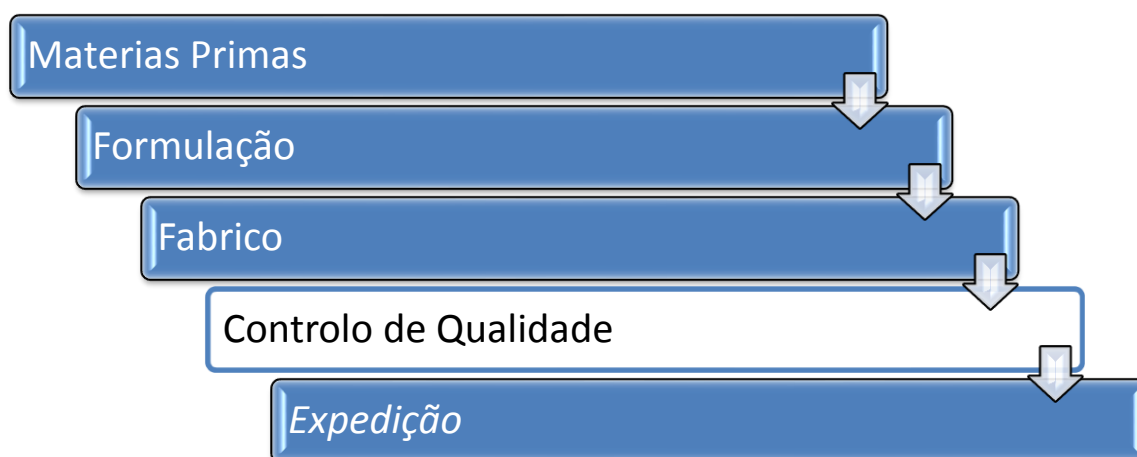
A Sika Portugal teve origem na antiga companhia SITAL – Sociedade Industrial de Tintas e Anticorrosivos, Lda. - criada em 1957, tendo sido adquirida pelo grupo Sika em 1982, aquando da integração da companhia alemã Lechler Chemie, à data detentora da maioria do seu capital da SITAL. <sup>[3]</sup>

Existem três delegações de apoio à Sika Portugal, a sede em Vila Nova de Gaia, a unidade de produção, logística e laboratórios em Ovar e os serviços técnico-comerciais em Lisboa, servindo assim Portugal inteiro. Desde 2010, sob a responsabilidade da delegação portuguesa, está também ainda presente em Angola através de uma sucursal, projeto que se encontra em fase de expansão. A empresa está organizada de acordo com o organigrama (Anexo A). <sup>[3]</sup>

A Sika Portugal, S.A., seguindo os passos do grupo e consciente da importância da qualidade dos seus produtos e serviços, do respeito pelo meio ambiente e da pela segurança das pessoas e bens, tem como compromisso integrar as questões de qualidade, ambiente, saúde e segurança dos seus colaboradores, das suas atividades, rotinas e práticas, de forma a acrescentar valor ao negócio da empresa através de um sistema integrado. Nesse sentido, procura manter e melhorar de forma contínua um Sistema de Gestão Integrado de acordo com a norma NP EN ISO 9001:2008 (Gestão de Qualidade) da qual possui certificação desde 1996 e NP EN ISO 14001:2004 (Gestão Ambiental aplicada à unidade de produção e logística), certificação obtida em 2003. Associado a este compromisso está o fornecimento de produtos de qualidade produzidos nas instalações de Ovar ou importados das casas irmãs, fabricados segundo as suas próprias especificações, com o fim de assegurar a confiança e satisfação do cliente. <sup>[3]</sup>

### **1.2.3. Unidade de Produção e Logística de Ovar**

Do vasto leque de produtos que o Grupo Sika possui, nem todos são fabricados em Portugal, existindo uma partilha de produtos entre as várias unidades do Grupo. Em Ovar produzem-se essencialmente adjuvantes, uma vasta gama de tintas e revestimentos de base aquosa, tintas de base solvente, isentas de solvente e mástiques. Na Figura 1 está apresentado, de uma forma simplificada, o processo que atravessa a unidade de produção e logística de Ovar.



*Figura 1-Processo simplificado da unidade de produção e logística de Ovar.*

Devido à forte preocupação e compromisso que a Sika assume em relação à qualidade dos seus produtos, o CQ, na Unidade de Produção, é uma etapa de grande importância. O laboratório de CQ está inserido na denominada Área Tecnológica, que conta com vários laboratórios e serviços associados (Ver Anexo A).

O CQ tem como principal responsabilidade verificar a conformidade de matérias-primas, produtos semi-acabados, de acordo com especificações instituídas para cada um. Quando se trata de produtos corporativos, as especificações são iguais em qualquer unidade do Grupo, caso se trate de produtos locais, as especificações apesar de serem determinadas com base nas indicações corporativas, podem ser ajustadas às condições e campos de aplicação desse mesmo local (de acordo com as necessidades do mercado).

Alguns exemplos de parâmetros que se controlam no laboratório são a viscosidade, a massa volúmica, a cor, o pH, concentrações, entre outros.

### **1.3.Contributos do trabalho**

O desenvolvimento e implementação de um método alternativo de quantificação da concentração de epóxi e de amina, vai contribuir para a diminuição do tempo de resposta do Controlo de Qualidade à Produção e dos custos associados, melhorando assim os indicadores operacionais e económicos da empresa que se traduzem num aumento nos níveis de desempenho e qualidade.

### **1.4.Organização da tese**

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos: Introdução, Estado da Arte, Descrição técnica e discussão de resultados, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado e 4 Anexos.

O Capítulo 1, Introdução, corresponde a uma breve descrição do projeto e da empresa onde este decorreu.

O Capítulo 2, Estado da Arte, introduz os requisitos teóricos necessários para o desenvolvimento do projeto e descrição dos equipamentos utilizados.

O Capítulo 3, Descrição técnica e discussão dos resultados, é o capítulo mais extenso do trabalho e corresponde à descrição do procedimento seguido ao longo do projeto bem como apresentação e tratamento dos resultados.

No Capítulo 4, Conclusões, apresenta-se as principais conclusões retiradas da realização deste projeto e perspetivam-se futuros trabalhos a realizar para a continuação da melhoria do processo de controlo de qualidade da cor na Sika.

Por último, no capítulo 5, Avaliação do trabalho realizado, apresenta as principais dificuldades encontradas na realização deste projeto e uma avaliação dos objetivos propostos.

O Anexo A, encontra-se o organigrama da empresa.

O Anexo B, contem os espectros dos SA para o cálculo da altura e da área dos picos de epóxi e amina.

O Anexo C, corresponde às figuras obtidas com os valores das alturas e áreas em função da concentração.

O Anexo D, contem as tabelas com os valores das alturas e das áreas.



## 2. Estado de arte

Neste capítulo será descrito os produtos analisados, as técnicas e conceitos usados na realização deste projeto.

### Epóxi

As resinas epóxi devido às excelentes propriedades mecânicas e à boa resistência química podem ser usadas juntamente com endurecedores. Estas podem ser sólidas dispersas em solvente, líquidas isentas de solvente e podem ser endurecidas, com aminas, aductos aminados e poliamidas, que são usados para a produção de revestimentos livres de solventes, entre outros revestimentos para pisos.<sup>[4]</sup>

As resinas epóxi, Figura 2, resultam da reação de epiclorigrina com outros compostos que contêm grupos hidroxilos como o bisfenol A. A resina tem no máximo dois grupos epóxi nas extremidades da molécula e um número variável de hidroxilos ao longo da molécula.<sup>[4]</sup>

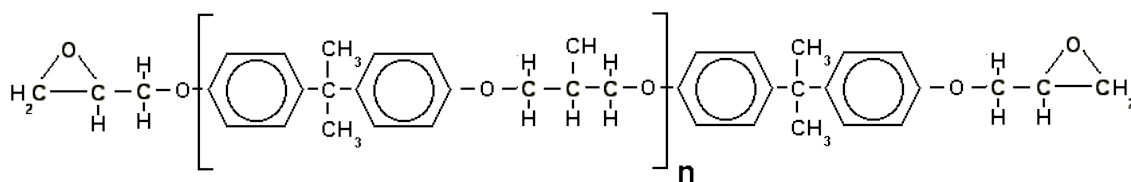


Figura 2 – Resina de Epóxi.<sup>[5]</sup>

### Amina

Existem 3 tipos de aminas: as aminas primárias, secundárias e terciárias. No caso da indústria das tintas as poliamina são mais usadas pois estas reagem rapidamente com os grupos epóxi à temperatura ambiente. A poliamina deve ser escolhida mediante o número medio de hidrogénio amínicos ativos por molécula e pelo peso molecular da amina.<sup>[4]</sup>

A meta-xilenodiamina, Figura 3, funciona como intermediário para agentes de cura baseados em epóxi. Esta é usada em revestimentos de chãos, tubos e tanques e é um anticorrosivo industrial.

A isoforonadiamina, Figura 4, é um líquido com um tom de cor amarelo suave e é completamente miscível com água e solúvel com outros solventes.

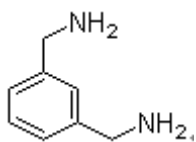


Figura 3 – Forma estrutural da meta-xilenodiamina.<sup>[6]</sup>

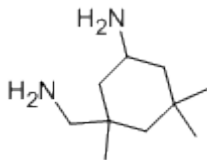


Figura 4 - Forma estrutural da isoforonodiamina.<sup>[7]</sup>

### Espectrometria de infravermelho

No espectro eletromagnético a zona do infravermelho compreende-se entre a zona da luz visível ( $\lambda$ : 400-800 nm) e das micro-ondas ( $\lambda$ : 1 nm), porém de um ponto de vista químico, a zona que demonstra mais interesse é a zona vibracional entre, 2,5  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ .<sup>[8]</sup>

O infravermelho pode ser utilizado em diferentes áreas e com vários objetivos, tais como na caracterização de um dado material, através, da identificação de um composto, critérios de pureza e também na análise funcional de um composto e análise quantitativa de misturas.<sup>[8]</sup>

O espectro de absorção do infravermelho de um composto é único e diferente de todos os outros, a frequências de absorção de cada composto depende do número de átomos presentes, das forças da ligação e da sua geometria espacial.<sup>[8]</sup>

Existem 3 zonas no infravermelho, *near*, *mid* and *far*. O *near-infrared* situa-se no comprimento de onde entre 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ , *mid-infrared* entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e o *far-infrared* entre 400-33  $\text{cm}^{-1}$ .

Na absorção do infravermelho as moléculas são excitadas a um nível maior de energia, esta energia corresponde a variações na ordem de 2-10  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , abrangendo a vibração de distensão e de flexão da maior parte das ligações das moléculas covalentes. De forma a aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações, é necessário que as frequências do infravermelho igualem as frequências naturais das próprias moléculas, mas mesmo que as frequências se igualem, esta podem não ser absorvidas, pois apenas as ligações que possuem momento dipolar são capazes de absorver radiação infravermelha, ligações simétricas como as do  $\text{H}_2$  não absorvem.<sup>[8]</sup>

Existem dois tipos de vibrações, distensão (*stretching*) e de flexão (*bending*) como podemos ver na Figura 5. As vibrações de distensão sofrem uma deformação axial enquanto as vibrações de flexão sofrem uma deformação angular. [8]

A vibração de distensão pode ser simétrica ou assimétrica enquanto a vibração de flexão pode ser dentro ou fora do plano. [8]

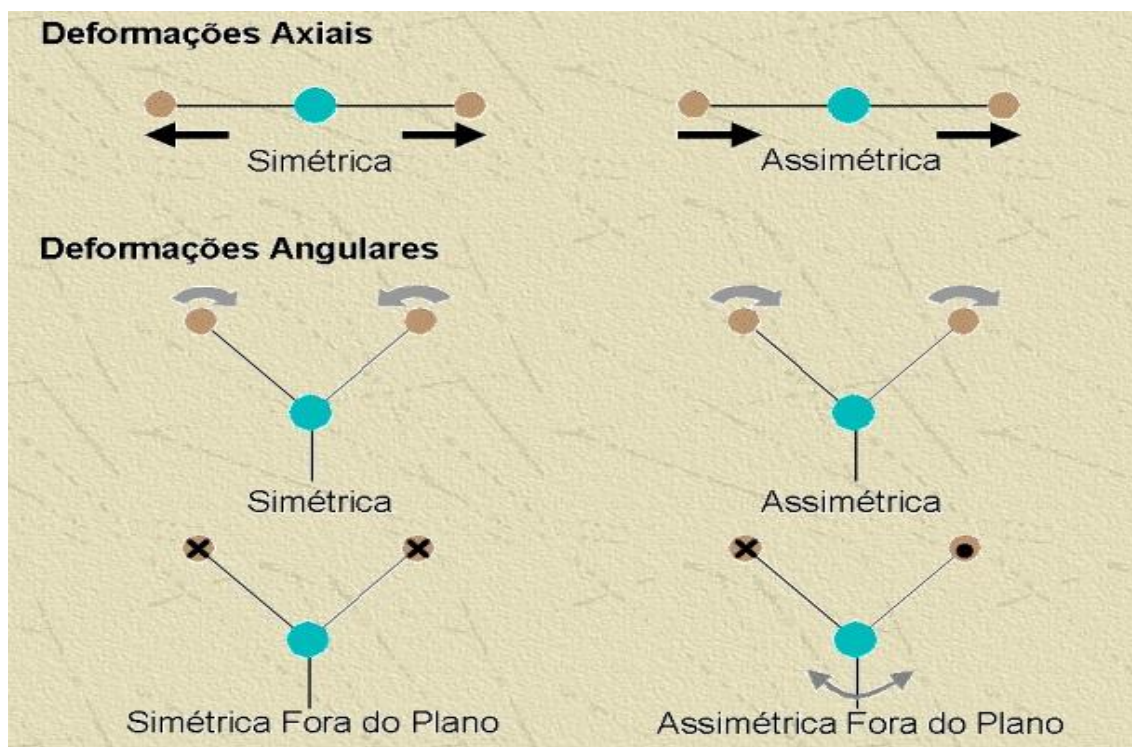


Figura 5- Deformações das ligações. [9]

O instrumento produz um feixe de radiação de infravermelho, que por meio de dois espelhos divide-o em dois feixes paralelos com igual intensidade. Um dos feixes atravessa amostra enquanto o outro serve de referência. Na etapa seguinte os feixes atravessam um monocromador, que consiste num setor giratório onde os feixes passam alternadamente por um prisma ou rede de difração. A rotação lenta do prisma ou da rede faz variar o comprimento de onda da radiação final que chega ao detetor. Este irá detetar a razão entre a intensidade dos feixes de referência e da amostra e regista-o obtendo-se assim o espectro, esse detetor envia um sinal para um *software* que interpreta e converte os dados. [8]

## FTIR

Os aparelhos que usam a técnica de FTIR, são um pouco diferentes dos infravermelhos comuns, apesar de continuarem a ter uma fonte e um detetor, os outros componentes são diferentes, um espelho é fixo e outro é móvel e há um separador de feixe.<sup>[10]</sup>

A radiação proveniente da fonte alcança o separador de feixe, este divide-se em dois feixes, um desses feixes é transmitido para o espelho fixo, o outro é refletido para o espelho móvel. Ambos os espelhos refletem a radiação de volta ao separador. No separador os feixes são novamente separados em dois, um é refletido e o outro é transmitido, um volta para a fonte e outro passa através do detetor. Deste processo resulta o interferograma. No detetor é representado a variação de energia em função do tempo simultaneamente para todos os comprimentos de onda. Usando a transformada de Fourier obtém-se uma relação entre intensidade e frequência.<sup>[10]</sup>

O espectro resultante é considerado a impressão digital da molécula, fazendo com que esta técnica seja muito usada e útil.

No gráfico obtido pelo espectro o eixo das ordenadas está representada a transmitância, podendo também aparecer a absorvância, enquanto no eixo das abscissas está o comprimento de onda, Figura 6.

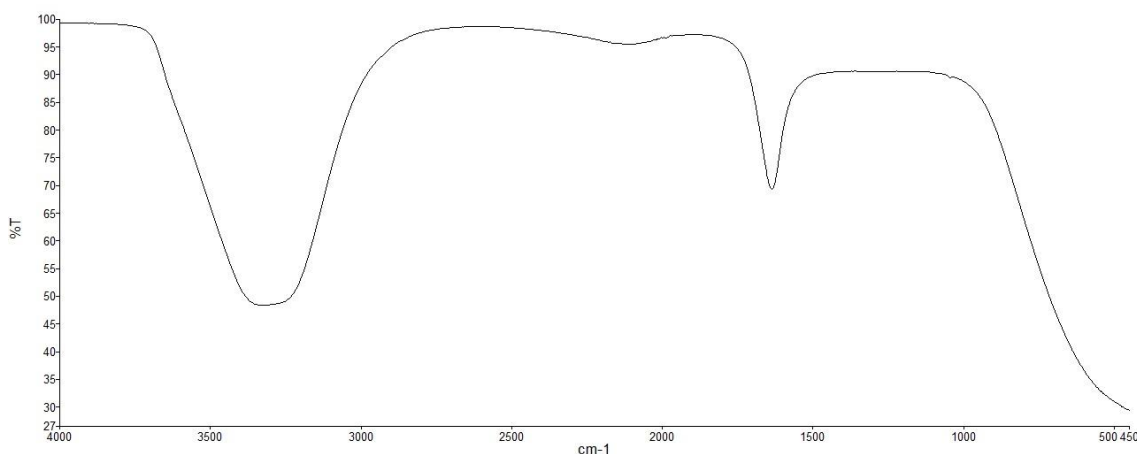


Figura 6 - Espectro da água.

## MIR

Como já foi referido o *mid-infrared* abrange a região 200-4000 cm<sup>-1</sup> do infravermelho. Esta região do infravermelho pode ser usada para análise de amostras líquidas, sólidas e de gases, constituindo assim uma das grandes vantagens desta técnica. O MIR apresenta inúmeras

vantagens para a análises de amostras bem como uma grande diversidade de aplicações pois é possível recolher informações sobre a estrutura molecular. Esta técnica permite analisar desde amostra de solos, até matérias-primas passando por misturas de dois ou mais produtos, análises de sangue e até alimentos. Devido à sua grande diversidade o uso do MIR pode ser efetuado para analisar até pequenas variações de concentrações nas amostras. <sup>[11] [12] [13]</sup>

Esta técnica pode ser usada como um instrumento comercial ou como um instrumento de pesquisa pois o MIR pode-se aplicar a várias indústrias, nomeadamente farmacêutica, alimentar, tintas entre outras <sup>[12]</sup>. Outras das vantagens do MIR é a capacidade de atenuar a reflexão total, ATR. Quando o ângulo de incidência aumenta, a refletância também aumenta e ao passar o ângulo crítico toda a luz incidente é refletida. <sup>[14]</sup>

A grande vantagem do uso de ATR é não requer uma grande preparação das amostras antes da análise. O funcionamento do ATR tem como base a atenuação da reflexão da luz. Para isso é necessário que o material usado no ATR tenha um índice de refração elevado. O feixe de luz é enviado com um determinado ângulo na direção de um cristal onde é refletido, desde a superfície interna onde são criadas ondas evanescentes, que percorrem a distância entre o cristal e a superfície da amostra em contacto com o cristal, a onda percorre apenas um pequeno caminho, na ordem dos micrómetros. Na Figura 7 está representado o esquema de funcionamento da técnica de ATR. <sup>[15] [14]</sup>

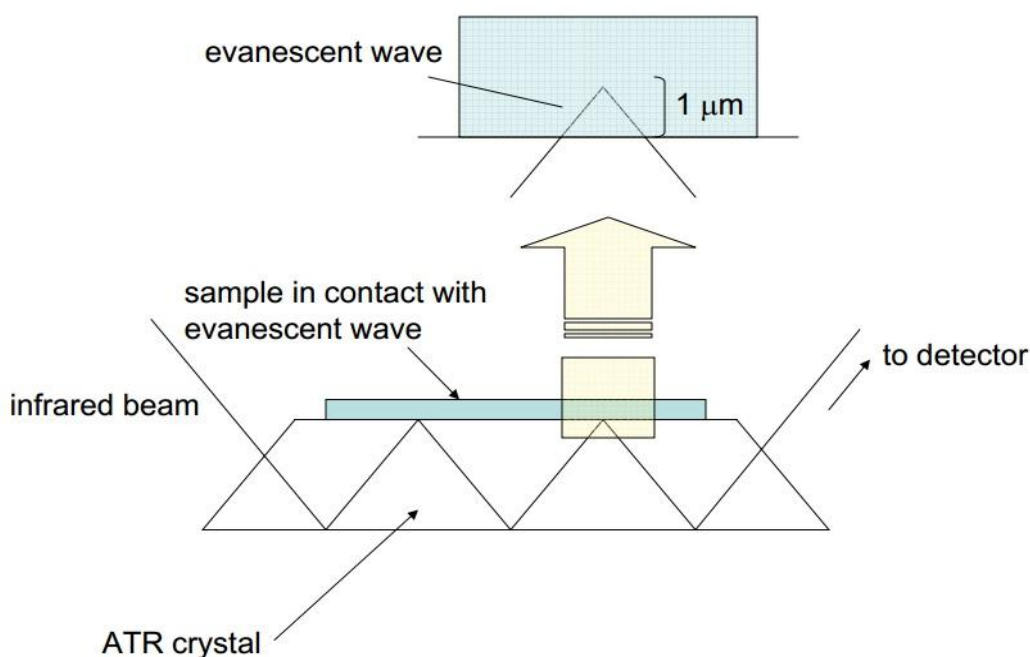


Figura 7 – Esquema de funcionamento de ATR. <sup>[16]</sup>

Juntamente com as inúmeras aplicações que é possível realizar com o MIR, esta técnica proporciona uma rápida percepção dos resultados aliando o baixo custo à sua portabilidade, já que é um equipamento de pequeno porte. Como foi referido as análises através do *MIR* são rápidas por isso é possível fazer cerca de 32 varrimentos em menos de 2 minutos, dependendo da resolução. Outra das vantagens é que a amostra a analisar não requerer grande preparação. O tratamento final das amostras pode ser um pouco demorada, dependendo da análise quantitativa ou qualitativa pretendida bem como dos meios auxiliares, *software*.

Por outro lado existem algumas desvantagens no uso do MIR: no processo de análise das amostras podem sofrer algumas interferências, não sendo possível saber o seu peso molecular e consequentemente a sua forma estrutural completa, a localização dos grupos funcionais na molécula e para uma substância desconhecida não é possível saber se é uma mistura ou um único componente.

#### Lei de Beer-Lambert

A lei de *Beer-Lambert*, *Equação 1*, relaciona a absorvância com a absorvidade molar o caminho do feixe e a concentração da amostra.

$$A = \varepsilon lc \quad (1)$$

A absorvidade molar é característica de cada molécula e de um dado tamanho de comprimento de onda, ou seja, a absorvidade molar de uma dada molécula com um comprimento de onda de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  é diferente da absorvidade molar de um comprimento de onda de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  da mesma molécula. <sup>[17]</sup>

A absorvância é medida através da altura do pico, área do pico, do rácio de altura ou do rácio da área, esta é adimensional.

De forma a ter os resultados em absorvância, é necessário relacionar esta com a transmitância, Equações 2 a 7.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

$$\%T = 100 \times T \quad (3)$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (5)$$

$$A = \log_{10} \frac{100}{\%T} \quad (6)$$

$$A = 2 - \log_{10} \%T \quad (7)$$

### Titulação

A titulação é uma técnica volumétrica que através de uma medição rigorosa de volumes determina-se a concentração de uma solução utilizando uma outra solução de concentração conhecida. Durante o processo adiciona-se uma solução à outra ocorrendo assim uma reação ácido base. No ponto de equivalência o número de mole de  $H_3O^+$  iguala o número de moles de  $OH^-$ , este ponto é detetado através da mudança de cor com a ajuda de um indicador. <sup>[18]</sup>

A determinação da concentração de epóxi é feita por uma titulação *redox* dos grupos de epóxi com iodeto de hidrogénio, resultante da reação de ácido perclórico com iodeto de tetrabutylamonio. O Ponto de equivalência é detetado de forma automática por titulação potenciométrica com elétrodo de pH. Com base na equação 8 determina-se a concentração epóxi. <sup>[19]</sup>

$$EP = \frac{V_{ac} \times C_{ac} \times f_{ml/L} \times f_{100g}}{m_{amostra}} \quad (8)$$

A determinação da concentração de amina é feita por titulação *redox* dos grupos amina com ácido perclórico padrão, num meio não aquoso (ácido acético). O ponto de equivalência é determinado de forma automático por titulação potenciométrica com elétrodo de pH <sup>[20]</sup>. A determinação da concentração de amina é dada pela equação 9.

$$IA = \frac{V_{ac} \times C_{ac} \times f_{ml/L} \times f_{mol/mg}}{m_{amostra}} \quad (9)$$

### 3. Descrição técnica e discussão de resultados

Com o objetivo de reduzir o tempo e os custos na quantificação da concentração de epóxi e de amina em alguns SA da Sika, devido à concentração ser um parâmetro limitativo, surgiu a necessidade de estudar um método alternativo para a quantificação fazendo face ao método usado atualmente, a titulação.

Para concretizar o objetivo passou-se por várias etapas. Na fase inicial houve uma análise global dos produtos existentes, que são objeto de controlo da concentração de epóxi e de amina. Com base nas ordens de produção selecionaram-se os SA mais representativos para controlar a concentração de epóxi e a concentração de amina. Seguiu-se uma etapa de familiarização com o equipamento a usar, FTIR. Prosseguiu-se então a análise das matérias-primas do SA#1 - concentração de epóxi, e do SA#2 - concentração de amina, para tentar perceber quais os picos do espectro de infravermelho a analisar. Por fim analisou-se os SA#1 e #2 tentando em cada SA correlacionar a variação da concentração com o valor da absorvância.

O SA#1 é composto por várias matérias-primas, como resina de epóxi, cargas, álcool benzílico, entre outras. O SA#2 é composto por 6 matérias-primas como isoforonadiamina, meta-xilenodiamina, álcool benzílico, entre outras. Estes SA passam por diferentes fases de fabrico sendo que em cada fase é adicionada uma ou mais matérias-primas, de acordo com as respetivas instruções de fabrico.

O espectrómetro usado é um PerkinElmer, Spectrum Two IR Spectrometer equipado com uma célula de diamante, UATR, enquanto o titulador é um Mettler Toledo, G20.



*Figura 8 – Espectrómetro PerkinElmer Spectrum Two IR Spectrometer.*



No tratamento de resultados a abordagem usada, foi a classificação da absorvância em termos de altura de pico e área do pico. Para isso usou-se o *software* fornecido com o equipamento, PerkinElemer Spectrum e o PerkinElmer Spectrum Quant, bem como o Microsoft Office Excel.

### 3.1.Métodos Utilizados

Para iniciar o traçado do espectro foi necessário definir parâmetros de configuração do equipamento. Foi efetuado um estudo comparativo com base em algumas configurações possíveis usando como variáveis a resolução e o nº de varrimentos, Tabela 1.

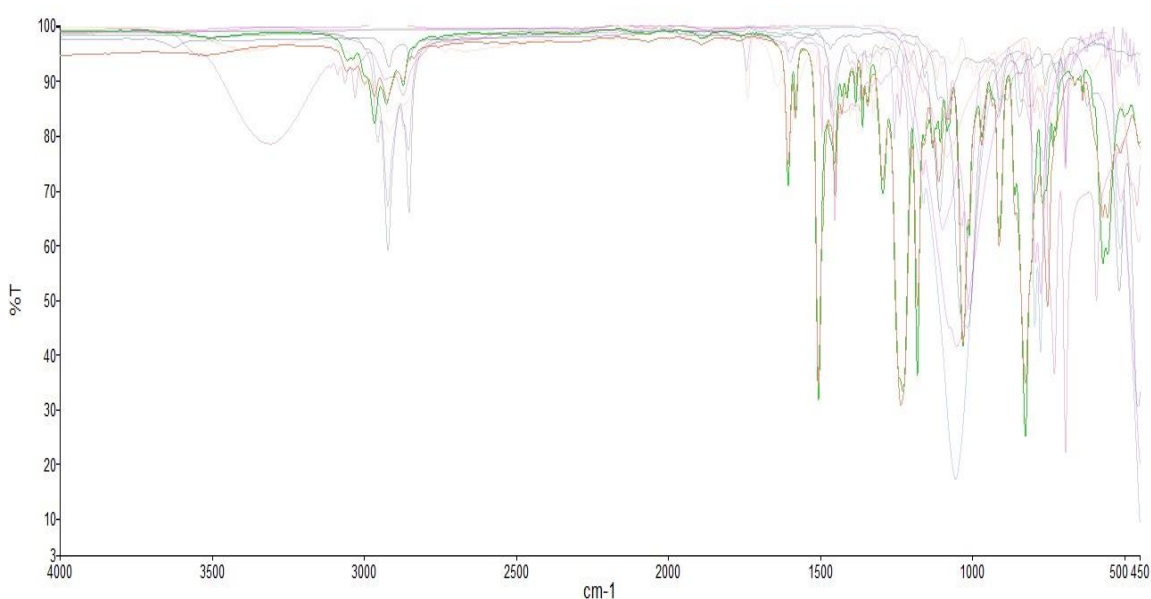
*Tabela 1 – Configurações usadas.*

Parâmetro	Variáveis											
Resolução (cm <sup>-1</sup> )	2				4				8			
Varrimentos	4	8	16	32	4	8	16	32	4	8	16	32

Não tendo sido detetadas diferenças significativas no que diz respeito à qualidade de espectro, optou-se pela combinação que conduz a um menor tempo de análise, resolução 2 cm<sup>-1</sup> e 8 varrimentos.

Assim sendo deu-se início ao traçado do espectro de cada SA assim como de cada uma das matérias-primas que os constituem.

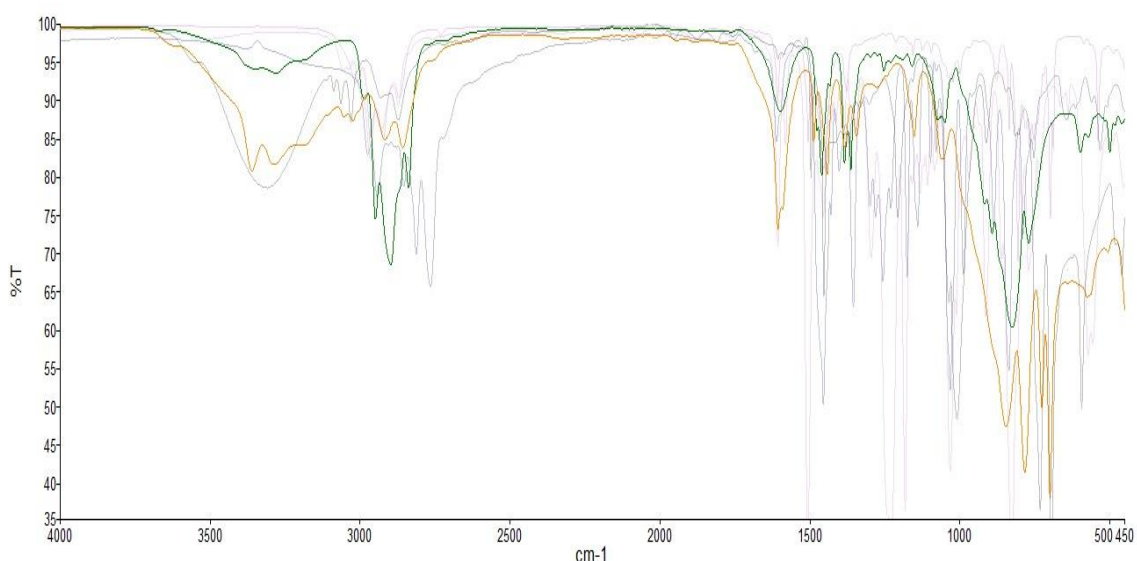
Na Figura 9 estão representadas todas a matérias-primas que fazem parte do SA#1. Os espectros mais carregados representam as matérias-primas que contêm Epóxi.



*Figura 9 - Matérias-primas da SA#1.*

Analisando o gráfico verificamos que em certos comprimentos de ondas os picos das matérias-primas que contem epóxi não coincidem com mais nenhuma matéria-prima ou pelo menos não são sujeitas a grande interferências, esses comprimentos de onda são a  $1606\text{ cm}^{-1}$  a  $1581\text{ cm}^{-1}$ , a  $1507\text{ cm}^{-1}$ , a  $1296\text{ cm}^{-1}$ , a  $1236\text{ cm}^{-1}$ , a  $1181\text{ cm}^{-1}$ , a  $914\text{ cm}^{-1}$ , a  $823\text{ cm}^{-1}$  e a  $557\text{ cm}^{-1}$ . Também o facto das matérias-primas que contêm epóxi serem em percentagem maiores do que as outras ajuda que a interferência direta seja pequena.

No caso do SA#2 a abordagem inicial foi a mesma. Analisaram-se todas as matérias-primas e consequentemente os picos nelas presentes, Figura 10.



*Figura 10 – Matérias-primas do SA#2.*

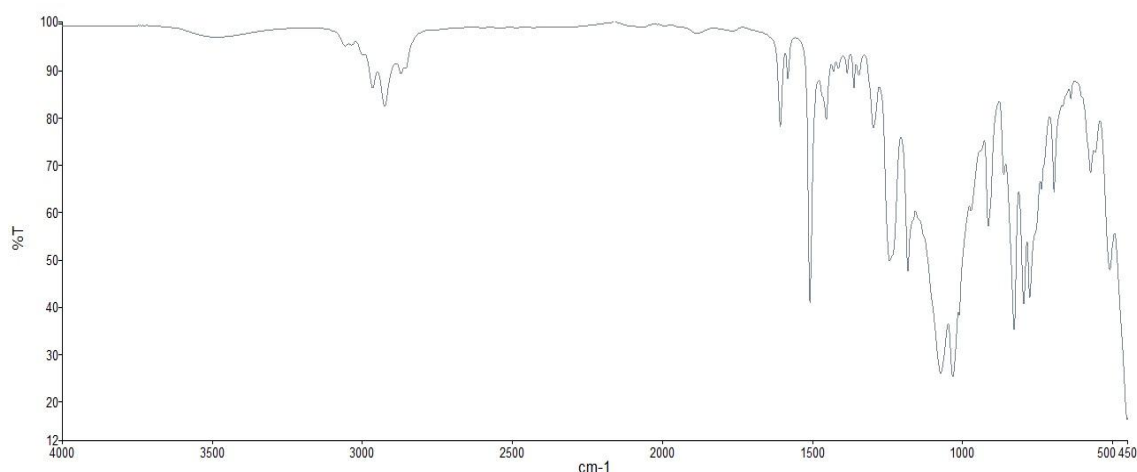
Analisando o gráfico dos espectros com as matérias-primas verificamos que em certos comprimentos de ondas os picos das matérias-primas que contêm amina não coincidem com mais nenhuma matéria-prima ou pelo menos não são sujeitas a grande interferências, mas ao contrário do SA#1 a percentagem das matérias-primas que contem amina não é tão relevante, por isso é necessário ter especial cuidado nos picos a selecionar. Foram selecionados os seguintes picos para análise, a  $2895\text{ cm}^{-1}$ , a  $1609\text{ cm}^{-1}$  e os picos compreendidos entre  $947\text{ cm}^{-1}$  a  $754\text{ cm}^{-1}$  (futuramente será designado apenas como pico  $947\text{ cm}^{-1}$ ).

Após a definição dos picos a analisar foram estudadas três abordagens diferentes, com o objetivo de determinar a concentração de epóxi e amina. Estas abordagens serão abaixo descritas.

### 3.1.1. Abordagem 1

Numa primeira abordagem, depois de terem sido identificados os picos onde possivelmente as variações das concentrações pretendidas ocorrem é necessário verificar como esses picos se comportam quando temos o SA, verificar se houve alguma alteração em termos de comprimento de onda e de intensidade. Começou-se por analisar a concentração de epóxi.

Na Figura 11, pode observar-se o espectro do SA#1 de uma dada amostra.

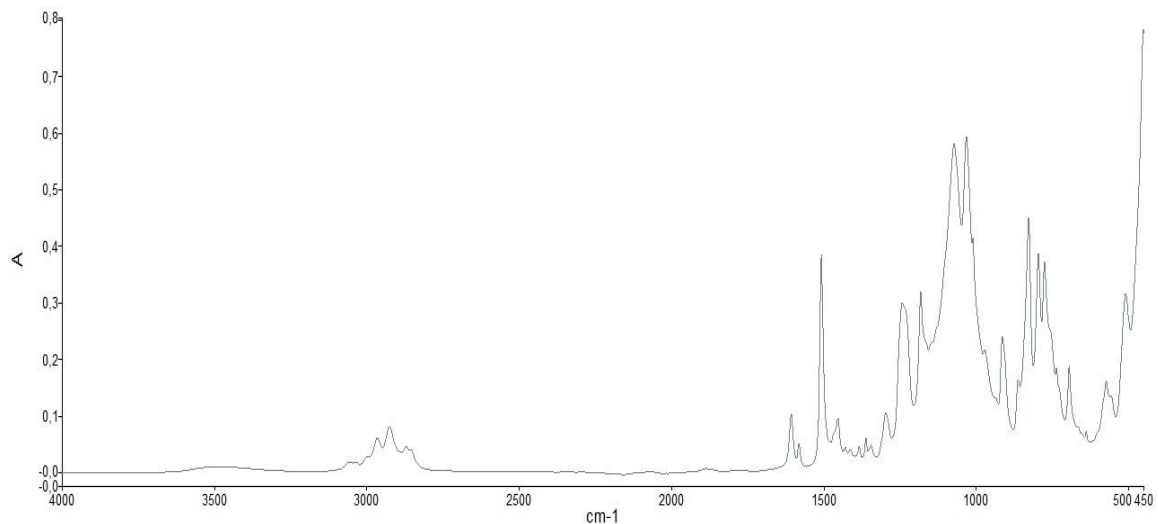


*Figura 11 – Espectro do SA#1.*

Comparando a Figura 11 com a Figura 9 verificamos que os picos escolhidos anteriormente com base nas matérias-primas posicionam-se no mesmo comprimento de onda. Posto isto é necessário verificar como esses picos se comportam com a variação da concentração. Para isso vai ser necessário trabalhar em absorvância, pois esta permite comparar diretamente com a concentração, Equação 1.

Com ajuda do *software* fornecido converteu-se a transmitância para absorvância, e para a mesma amostra obtemos um gráfico absorvância vs comprimento de onda, Figura 12.

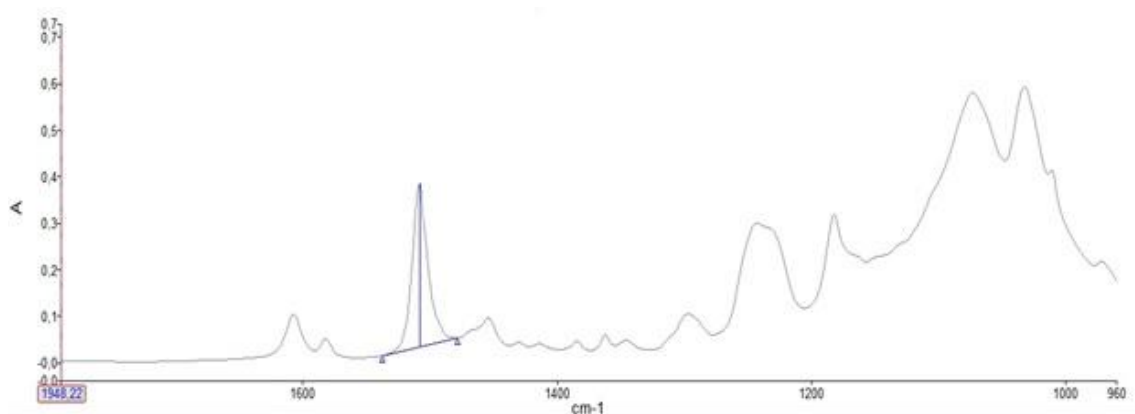
## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR



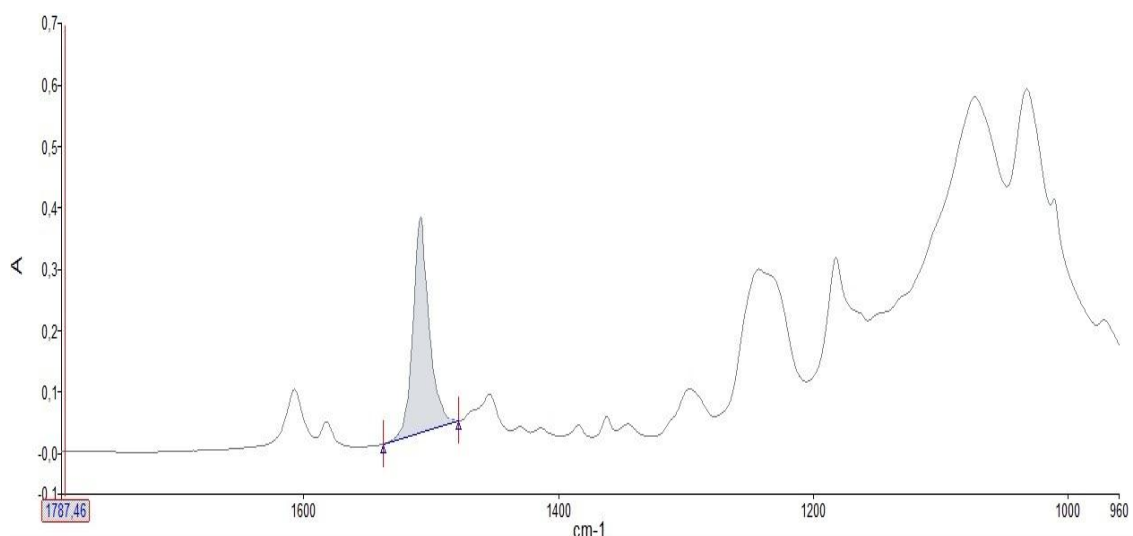
*Figura 12 – Espectro do SA#1 em absorvância.*

Com o mesmo caminho de feixe e no mesmo pico, a absorvância é diretamente proporcional à concentração, como observamos na Equação 1. Foram analisadas 27 amostras do SA#1 e extraiu-se para cada espectro o valor da altura e da área dos picos mencionados anteriormente.

Para que o valor da altura e da área fossem lidos de igual forma para todas as amostras, foi necessário criar uma linha de base comum a todas estas. A partir dessa linha de base tira-se o valor da altura e da área, Figuras 13 e 14 respetivamente.



*Figura 13 – Exemplo da linha de base para calcular a altura do pico.*



*Figura 14 - Exemplo da linha de base para calcular a área do pico.*

Na Figuras 13 e 14, temos parte de um espectro de uma dada amostra, onde se pode ver a linha de base escolhida para o pico de comprimento de onda a  $1506\text{ cm}^{-1}$ . Esta linha de base, como já foi mencionado, é igual para todas as amostras pois é o utilizador que define os limites da mesma e o programa trata de aplicar a todas as amostras analisadas. No anexo B, encontram-se as restantes linhas de base correspondentes aos picos usados.

Com base nos valores quer da área quer da altura podemos também verificar qual dos picos aumenta com o aumento da concentração, Equação 1. Para todas as amostras analisadas correlacionaram-se os valores obtidos da altura e da área em cada pico com a absorvância de forma a prever o valor da concentração de uma dada amostra.

O espectro usado em cada amostra é o resultante da média de 3 visualizações, calculada aritmeticamente, recorrendo a uma das ferramentas presentes no software fornecido com o equipamento.

Com objetivo de criar as curvas de calibração (método dos mínimos quadrados) foi necessário partir do valor da concentração obtida pelo método atual (média de três titulações).

Nas Figuras 15 e 16 encontra-se a representação gráfica da altura em função da concentração para os picos a  $1236\text{ cm}^{-1}$  e a  $1181\text{ cm}^{-1}$ , os restantes picos encontram-se no Anexo C.

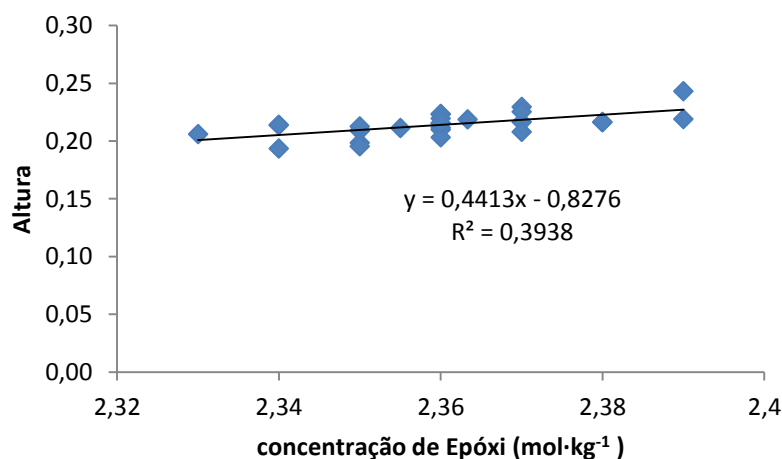


Figura 15 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm<sup>-1</sup>.

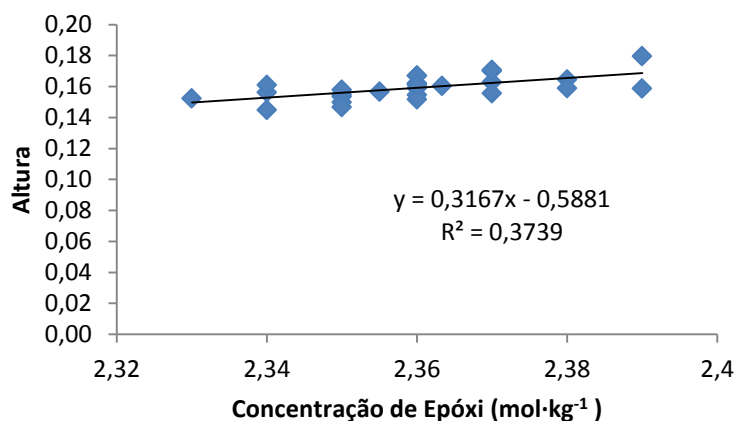


Figura 16 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1181cm<sup>-1</sup>.

Analisou-se os picos onde se obtém uma melhor correlação, a 1236 cm<sup>-1</sup> com um R<sup>2</sup>=0,3938 e o pico a 1181 cm<sup>-1</sup> com R<sup>2</sup>=0,3739. Devido ao facto de se ter um baixo coeficiente de correlação, não é possível prever com boa exatidão qual a concentração de qualquer amostra recorrendo a este método. Na Tabela 2 verifica-se que o erro entre o valor obtido experimentalmente e o teórico para algumas amostras, bem como para um SA#1 produzido no laboratório para um valor da concentração de epóxi fora dos intervalos de aprovação (lab1.3) e outro para o limite inferior (lab1.8).

Tabela 2- Concentração de epóxi para diferentes amostras.

SA	Concentração epóxi ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	Titulação	Pico 1236	Pico 1181
Amostra 1.21	2,36	2,37	2,36
Amostra 1.22	2,36	2,35	2,35
Amostra 1.23	2,34	2,36	2,37
Amostra 1.24	2,37	2,35	2,35
Amostra 1.25	2,35	2,33	2,33
Amostra 1.26	2,35	2,32	2,32
Amostra 1.27	2,34	2,32	2,31
Lab1.3	2,57	2,4	2,41
Lab1.8	2,22	2,31	2,31

Apesar das diferenças entre o valor dado por titulação e obtido teoricamente não serem significativas, podemos verificar que para valores fora do limite, Lab1.3, este método não deteta e para valores mais baixos mas ainda dentro no limite, Lab1.8, com método utilizado também não se obtém um resultado aceitável.

Como os resultados das alturas não foram os mais aceitáveis, estudou-se o efeito que áreas dos picos sofrem no SA#1.

Relativamente à análise das áreas, na Figura 17 observa-se a correlação entre a área e a concentração, foi usado como referido as mesmas linhas de base para todas as amostras. As restantes figuras encontram-se no Anexo C.

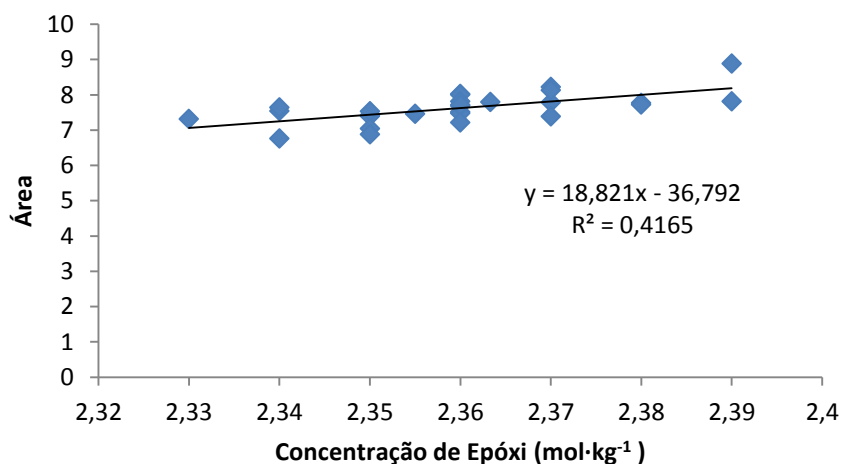


Figura 17 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1236  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisou-se o pico onde se obtém uma melhor correlação,  $1236\text{ cm}^{-1}$  com um  $R^2=0,4145$ . Tal como se verificou com as alturas, o uso das áreas não é o mais indicado devido às baixas correlações fazendo com que não seja também possível prever com boa exatidão qual a concentração da amostra recorrendo a este método. Na Tabela 3 pode-se verificar a diferença entre o resultado obtido experimentalmente (titulador) e o teórico (área do pico  $1236\text{ cm}^{-1}$ ) para algumas amostras, bem como para um SA#1 produzido no laboratório para um valor da concentração de epóxi fora dos intervalos de aprovação (lab1.3) e outro para o limite inferior (lab1.8).

Tabela 3 – Concentração de epóxi para diferentes amostras.

SA	Concentração de Epóxi ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Pico 1236
Amostra 1.21	2,36	2,37
Amostra 1.22	2,36	2,35
Amostra 1.23	2,34	2,36
Amostra 1.24	2,37	2,35
Amostra 1.25	2,35	2,33
Amostra 1.26	2,35	2,32
Amostra 1.27	2,34	2,32
Lab1.3	2,57	2,4
Lab1.8	2,22	2,31

Apesar das diferenças entre o valor dado pelo titulador e o obtido experimentalmente não serem significativas, podemos verificar para valores fora do limite, Lab1.3, este método não deteta, mesmo para valores mais baixo mas ainda dentro no limite, Lab1.8, o método utilizado também não é o mais correto. Estes resultados vão ao encontro do método anterior pois tanto para o SALab1.3 como para a Lab1.8 o método não resulta.

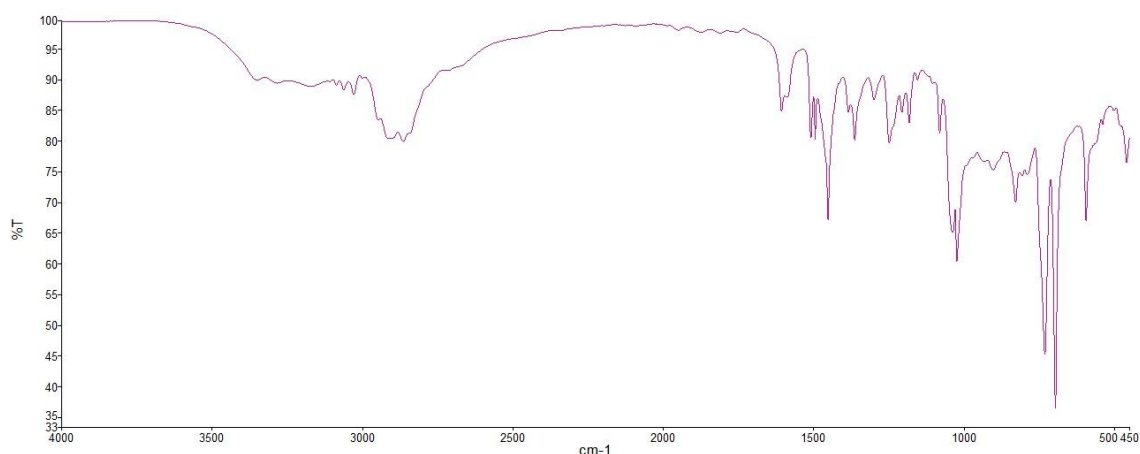
Depois de analisar a SA#1 procedeu-se a análise do SA#2, para a quantificação da concentração de amina.

Para quantificar a concentração de amina presente no SA#2 recorreu-se ao método utilizado anteriormente. Na Figura 10 verificou-se quais os picos que possivelmente não sofrem interferências das outras matérias-primas.

Na Figura 18 observa-se o espectro do SA#2 e verifica-se se os picos escolhidos anteriormente,  $2895\text{ cm}^{-1}$ ,  $1609\text{ cm}^{-1}$  e a  $947\text{ cm}^{-1}$ , sofreram alguma alteração relevante.



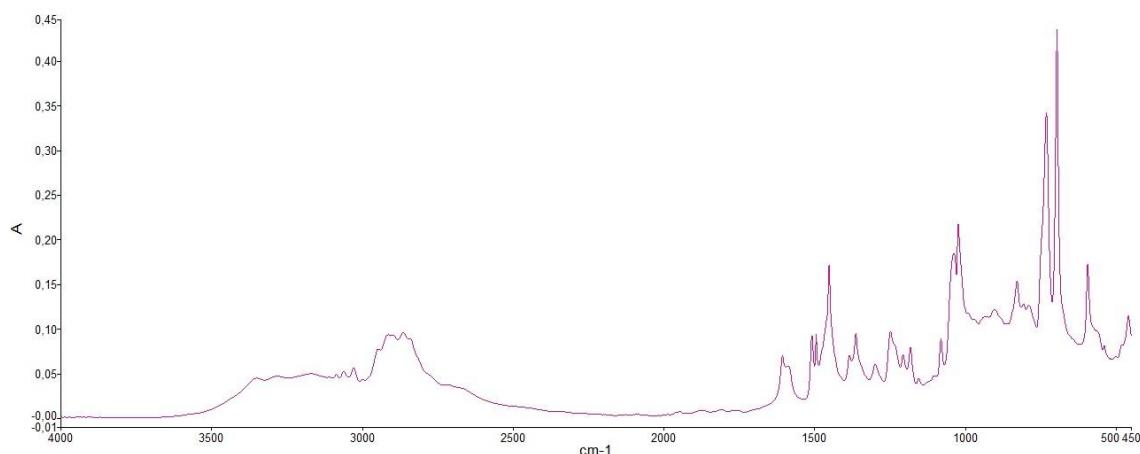
## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR



*Figura 18 – Espectro do SA#2, Absorvância.*

Comparando a Figura 10 com a Figura 18 verifica-se que os picos identificados posicionam-se no mesmo comprimento de onda. Procedeu-se à análise desses picos relativamente à sua altura e à sua área como já tinha sido realizado anteriormente para o SA#1. Para isso foi necessário trabalhar em absorvância.

Na Figura 19 está representada o SA#2, com a absorvância em função do comprimento de onda.



*Figura 19 – Espectro do SA#2, Absorvância.*

Para obter a altura e a área foi necessário criar uma linha de base comum a todas amostras, tal como foi realizado para o SA#1. Os limites da linha de base bem como os picos a escolher diferem dos anteriores pois trata-se de SA diferentes.

Na Figuras 20 a 22 pode-se observar a representação gráfica da altura em função da concentração para cada um dos picos anteriormente referidos para este SA.

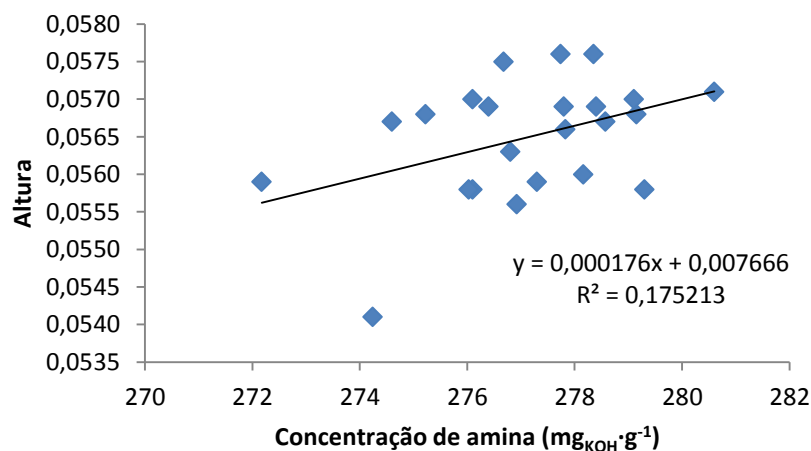


Figura 20 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico  $2895 \text{ cm}^{-1}$ .

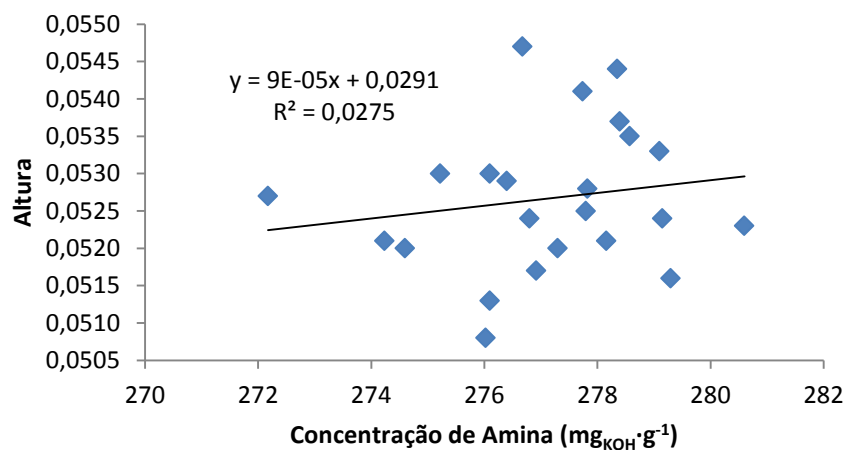


Figura 21 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico  $1609 \text{ cm}^{-1}$

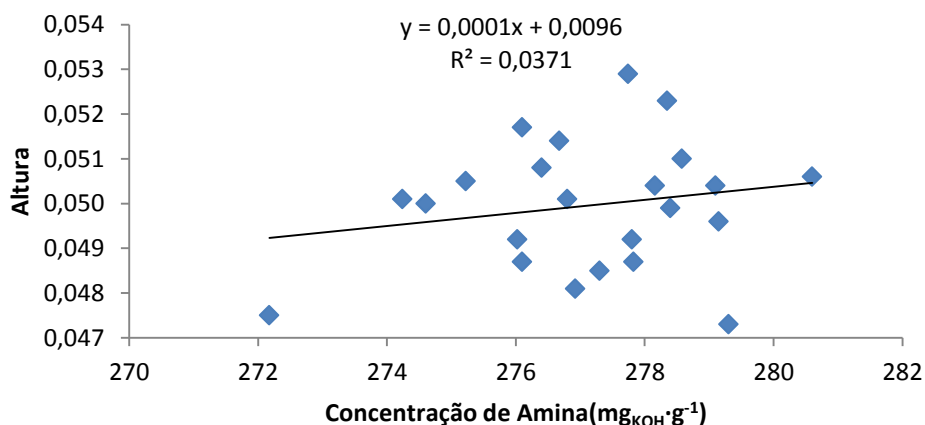


Figura 22 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico  $947 \text{ cm}^{-1}$ .

Como podemos verificar o pico onde se obtém uma melhor correlação é  $2895\text{ cm}^{-1}$  com um  $R^2=0,1752$ . Devido à correlação ser muito baixa não é possível prever com boa exatidão qual a concentração da amostra recorrendo a este método. Na Tabela 4 pode-se observar o erro entre o valor obtido recorrendo ao titulador e o erro através da equação da reta do pico a  $2895\text{ cm}^{-1}$ , para algumas amostras, bem como para um SA#1 produzido no laboratório para um valor da concentração de epóxi fora dos intervalos de aprovação (lab1.3) e outro para o limite inferior (lab1.8).

Tabela 4 - Valores da concentração de amina.

SA	Concentração de amina ( $\text{mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Pico 2895
Amostra 2.20	278,4	279,7
Amostra 2.21	277,8	279,7
Amostra 2.22	279,1	280,3
Amostra 2.23	276,4	279,7
Lab2.12	282	277,5
Lab2.8	254,2	273,5

Verificou-se que para este método os valores aproximam-se dos valores obtidos por titulação apesar de alguma diferença entre eles. Para as amostras produzidas em laboratório os valores obtidos são diferentes e relevantes, não conseguindo uma boa aproximação.

Como os resultados relativos à altura dos picos não foram os mais favoráveis procedeu-se à análise das áreas nos picos anteriormente referidos. As Figuras de 23 a 25, representam a variação das concentrações em função da área analisada.

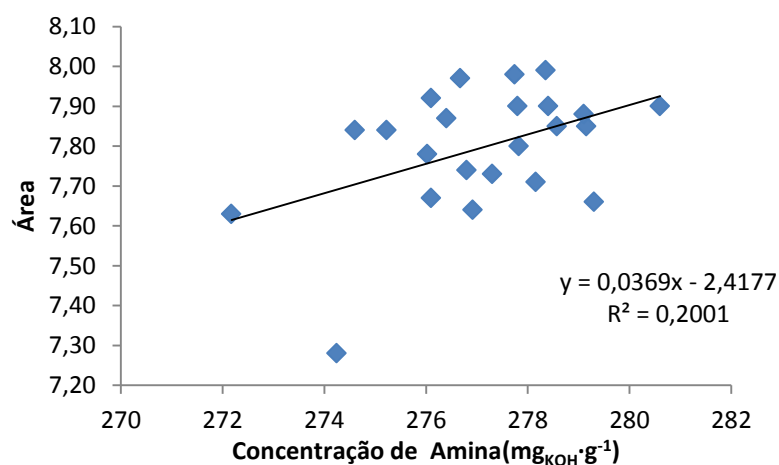


Figura 23 - Valores da área em função da concentração de amina, pico  $2895\text{ cm}^{-1}$ .

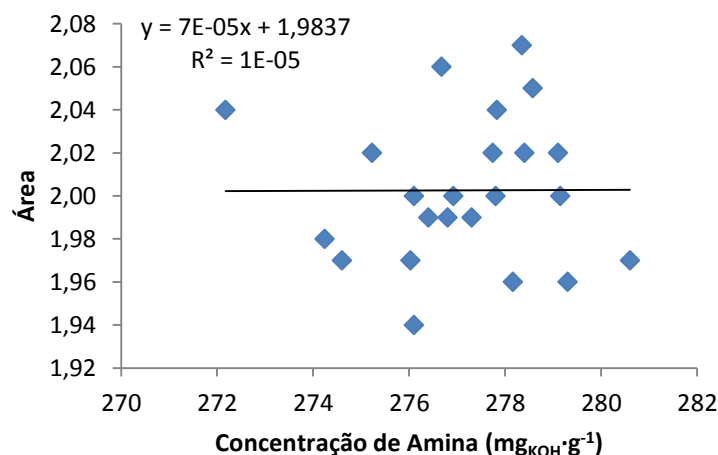


Figura 24 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 1609  $\text{cm}^{-1}$ .

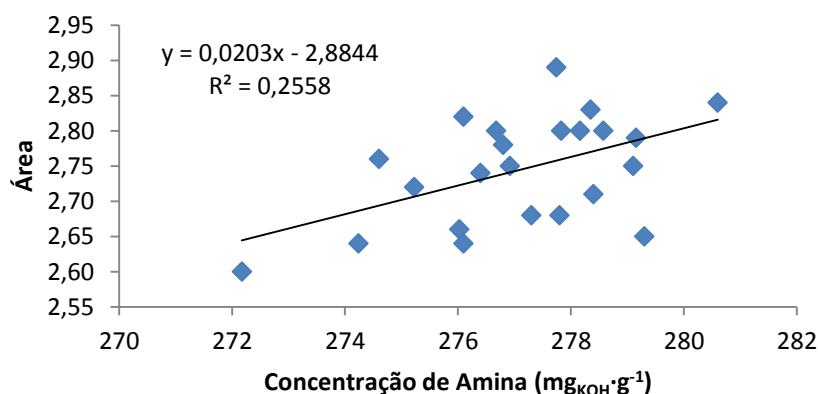


Figura 25 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 947  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as análises das áreas verificou-se que o pico em que se obtinha melhor correlação é a 947  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R^2=0,2558$ . Como a correlação obtida é baixa não é possível prever ou determinar com boa exatidão o valor da concentração. Na Tabela 5 encontra-se o erro obtido entre o valor dado pelo titulador e o valor obtido através da correlação para algumas amostras e para dois SA#2 produzidas em laboratório.

Tabela 5 - valores da concentração da amina

SA	Concentração de Amina ( $\text{mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Pico 947
Amostra 2.20	278,4	275,6
Amostra 2.21	277,8	274,1
Amostra 2.22	279,1	277,6
Amostra 2.23	276,4	277,1
Lab2.12	282	276,1
Lab2.8	254,2	248,5

Usando os valores da área, estes aproximam-se mais do valor obtido por titulação, embora com algumas diferenças que são mais visíveis na amostra produzida em laboratório onde o método não detetou que o valor estava fora do limite de validação, relativamente ao valor próximo do limite inferior o valor obtido não é o desejado pois o valor está fora dos limites quando não é isso que se verifica por titulação.

Nesta abordagem verificou-se que tanto para o SA#1 como para o SA#2 o método não é o mais adequado, apesar de se obter valores próximos para as amostras o mesmo não se verifica para amostras produzidas em laboratório. Como todas as correlações foram efetuadas só com amostras vindas da produção, estas podem ter influenciado os resultados das amostras feitas no laboratório, mas o mesmo não justifica a má aproximação destas ao valor obtido por titulação.

Como abordagem utilizada não proporcionou resultados satisfatórios procedeu-se a outra abordagem.

### **3.1.2. Abordagem 2**

O uso até agora de apenas um pico para tentar relacionar a concentração quer de epóxi quer de amina com a altura ou área dos picos não foi suficiente já que os resultados ficaram aquém dos esperados (desvios não aceitáveis entre os resultados experimental e teórico).

Por isso nesta abordagem será utilizada para comparação dois picos em simultâneo de forma a tentar aproximar mais o valor experimental do valor teórico.

De forma concretizar esta abordagem recorreu-se ao Microsoft Office Excel mais concretamente à ferramenta Solver.

Para correlacionar a concentração do epóxi escolheu-se os picos que tinham melhor correlação no método anterior, os picos a  $1236\text{ cm}^{-1}$  e  $1181\text{ cm}^{-1}$  para a altura e os picos a  $1236\text{ cm}^{-1}$  e  $1296\text{ cm}^{-1}$  para a área.

No Anexo C encontram-se os valores de altura e da área usados neste método.

Usou-se uma equação genérica, Equação 10, para relacionar dois picos:

$$v = ax + by + d \quad (10)$$

Os valores das constantes foram obtidos utilizando-se o Solver do Excel minimizando o erro entre o valor dado pelo titulador e o valor calculado pela Equação 10. Os valores obtidos para as constantes dos picos de epóxi encontram-se na Tabela 6.

*Tabela 6- Constantes da equação.*

a	0,616
b	0,383
d	2,167

Uma vez obtidos os valores, calculou-se o valor de epóxi para algumas amostras e para dois SA produzidos no laboratório, as mesmas utilizadas anteriormente. Os resultados podem observar-se na Tabela 7.

*Tabela 7 – Valores da concentração de epóxi.*

SA	Concentração de epóxi ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Modelo#2
Amostra 1.21	2,36	2,36
Amostra 1.22	2,36	2,36
Amostra 1.23	2,34	2,36
Amostra 1.24	2,37	2,35
Amostra 1.25	2,35	2,35
Amostra 1.26	2,35	2,34
Amostra 1.27	2,34	2,34
Lab1.3	2,57	2,38
Lab1.8	2,22	2,34

Como se pode verificar os valores obtidos pela curva em relação às amostras aproximam-se dos valores obtidos pela equação 10. No entanto para valores fora do intervalo de aprovação, a curva não faz uma boa aproximação nem prevê com exatidão, nomeadamente para valores próximos do limite inferior, em que o resultado dado pela equação não se aproxima do valor do titulador.

Para além da altura também foi aplicado este método à área, sendo que os valores obtidos para as constantes da área dos picos de epóxi estão na Tabela 8.

*Tabela 8 – Constantes da equação.*

a	1,03
b	0
d	1,09

Calculou-se a concentração de epóxi usando os valores obtidos (Tabela 8), e o resultado encontra-se na Tabela 9.

*Tabela 9 – Valores da concentração de epóxi.*

SA	Concentração de epóxi ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Modelo#2
Amostra 1.21	2,36	2,38
Amostra 1.22	2,36	2,35
Amostra 1.23	2,34	2,37
Amostra 1.24	2,37	2,33
Amostra 1.25	2,35	2,29
Amostra 1.26	2,35	2,28
Amostra 1.27	2,34	2,27
Lab1.3	2,57	2,45
Lab1.8	2,22	2,27

Com a utilização da área pode-se verificar uma melhor aproximação dos valores obtidos pela equação e pelo titulador para o valor fora do limite de validação e para o valor próximo do limite inferior, mesmo assim os valores ficam afastados do pretendido, tal como acontece para algumas das amostras.

Relativamente à amina, foram usados os valores das alturas dos picos com melhor correlação na abordagem 1.

Os valores dos constantes da Equação 10 obtidos para a altura dos picos estão na Tabela 10.

*Tabela 10 – Constantes obtidas para a equação.*

a	1003
b	0
d	220

A Tabela 11 contém os valores de amina calculados pela Equação 10, usando as constantes da Tabela 10, bem como os valores obtidos por titulação.

*Tabela 11 – Valores da concentração de amina.*

SA	Concentração de amina ( $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Modelo#2
Amostra 2.20	278,4	277,5
Amostra 2.21	277,8	277,5
Amostra 2.22	279,1	277,6
Amostra 2.23	276,4	277,5
Lab2.12	282	277,1
Lab2.2	254	276,4

Verifica-se que os valores obtidos pela equação não são boas aproximações, já que os valores dados aproximam-se uns dos outros mas não do valor dado pelo titulador, isso leva a que este método não seja o mais indicado.

Na Tabela 12 estão as constantes, da Equação 10, encontradas usando os valores relativamente à área dos picos da amina.

*Tabela 12 – Constantes obtidas para a equação.*

a	2,511
b	9,328
d	231,9

Na Tabela 13 pode observar-se os valores obtidos pela Equação 10 usando as constantes da Tabela 12, e os valores obtidos por titulação.

*Tabela 13 – Valores da concentração da amina.*

SA	Concentração de amina ( $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	Titulação	Modelo#2
Amostra 2.20	278,4	277
Amostra 2.21	277,8	276,8
Amostra 2.22	279,1	277,4
Amostra 2.23	276,4	277,3
Lab2.12	282	277,1
Lab2.8	254	271,4

Usando a Equação 10 já com as respetivas constantes, Tabela 12, e os valores da área este método mostra-se uma vez mais insuficiente, pois os valores dos SA produzidos em laboratório não se aproximam dos valores dados pelo titulador tanto para amostra Lab2.12, que esta fora do limite de aprovação, como a amostra onde o valor se aproxima do limite inferior de aprovação, Lab2.8.



Pode concluir-se que, tanto para prever a concentração de epóxi como de amina a abordagem 2 não é a mais indica, apesar de ser ter usado dois picos em simultâneo em vez de apenas um.

### 3.1.3. Abordagem 3

De modo a obter os resultados pretendidos seguiu-se uma terceira abordagem. Esta abordagem consiste na produção de um SA#1 e SA#2 em laboratório com um valor da concentração de epóxi e de amina respetivamente conhecido, valor esse que é inferior ao limite de aprovação do SA. Posteriormente é adicionado no caso do SA#1 a matéria-prima que contem epóxi e no SA#2 é adicionado a matéria-prima que contem amina, sendo estas adições controladas de forma a obter diferentes valores para a concentração de epóxi e de amina no titulador.

Foram produzidas 8 SA#1 e 8 SA#2. À semelhança do realizado nas outras abordagens iremos analisar para estas produções a altura e área dos mesmos picos, ou seja, os picos  $1606\text{ cm}^{-1}$ ,  $1581\text{ cm}^{-1}$ ,  $1507\text{ cm}^{-1}$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$ ,  $1236\text{ cm}^{-1}$ ,  $1181\text{ cm}^{-1}$ ,  $914\text{ cm}^{-1}$  a  $823\text{ cm}^{-1}$  e  $557\text{ cm}^{-1}$  para o SA#1 e os picos  $2895\text{ cm}^{-1}$ ,  $1609\text{ cm}^{-1}$  e a  $947\text{ cm}^{-1}$  para o SA#2.

Nas Figuras 26 a 34 encontra-se a correlação entre a altura e a concentração do SA#1.

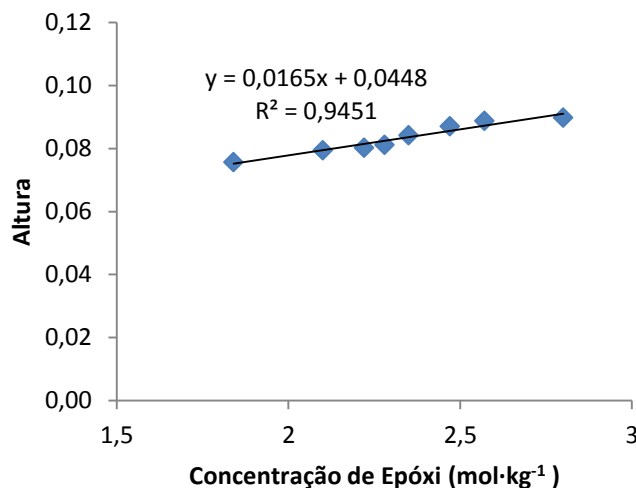


Figura 26 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ .

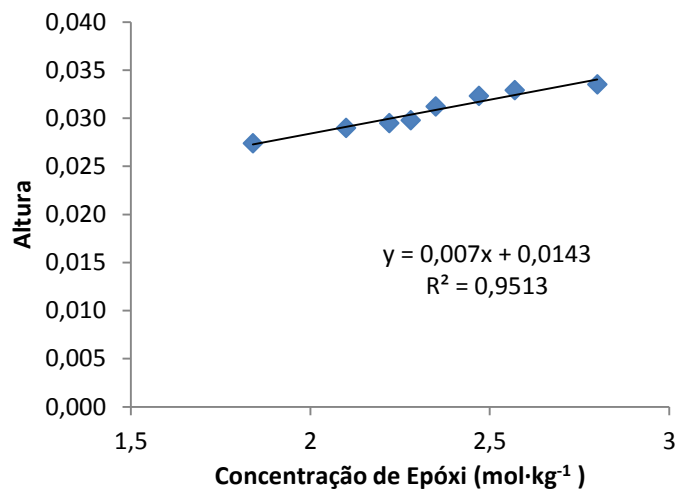


Figura 27 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1581 cm<sup>-1</sup>.

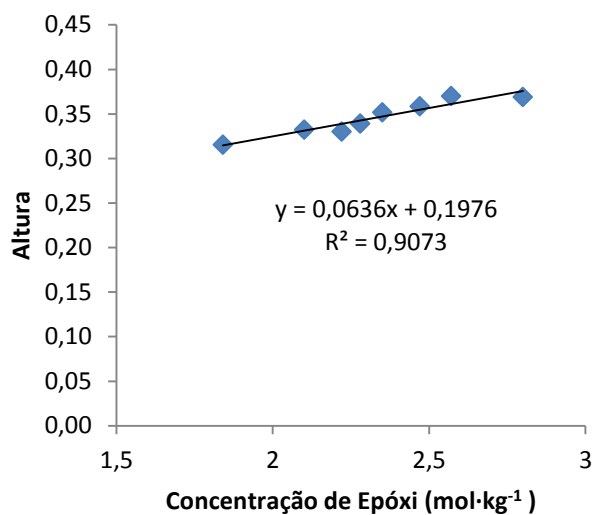


Figura 28 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1507 cm<sup>-1</sup>.

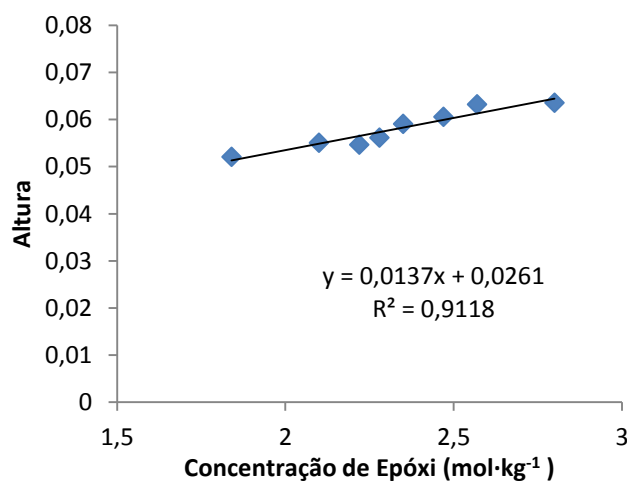


Figura 29 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm<sup>-1</sup>.

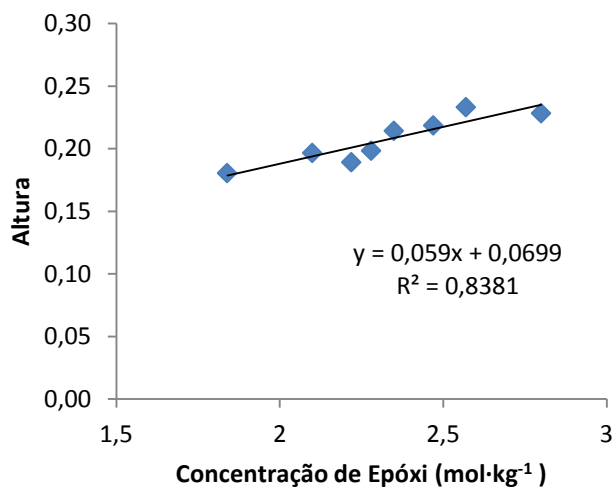


Figura 30 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm<sup>-1</sup>.

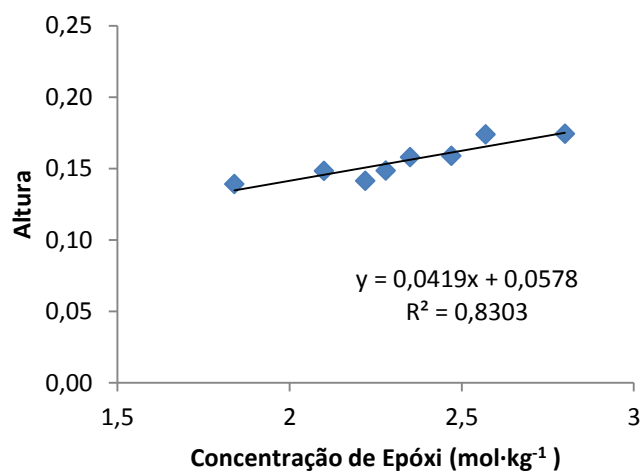


Figura 31 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1181 cm<sup>-1</sup>.

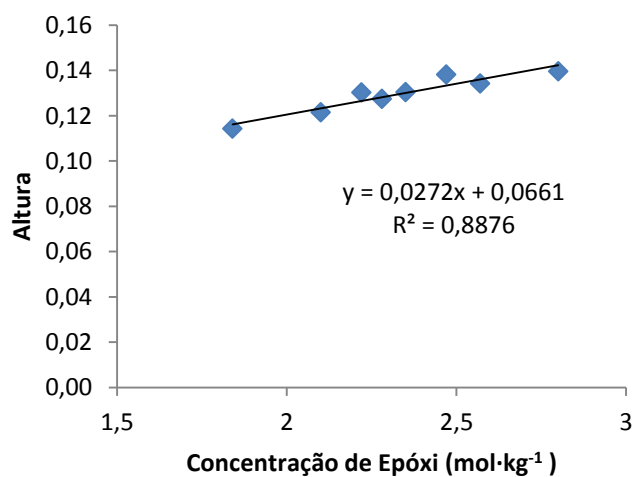


Figura 32 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 914 cm<sup>-1</sup>.

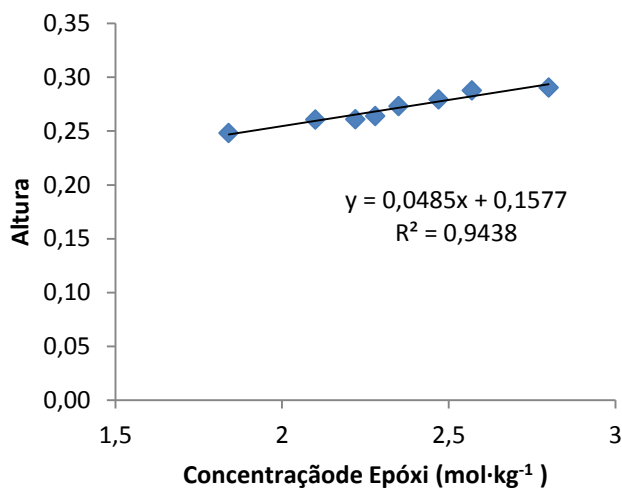


Figura 33 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 823 cm<sup>-1</sup>.

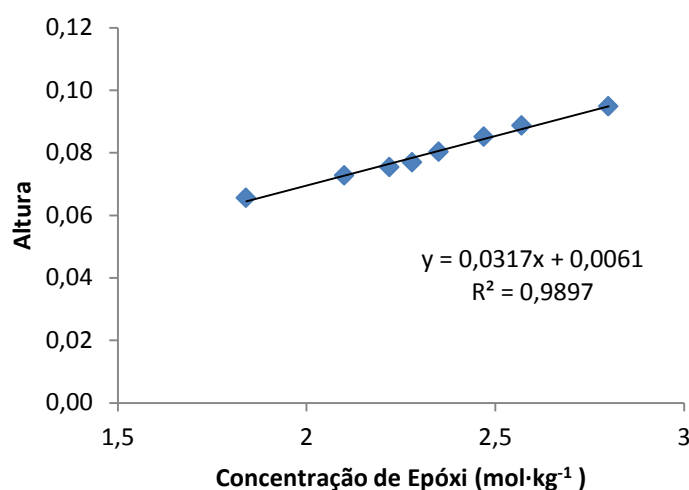


Figura 34 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 557 cm<sup>-1</sup>.

Como se pode verificar em quase todos os picos há uma boa correlação entre a altura e a concentração de epóxi obtido pelo titulador, sendo que os picos onde essa correlação é mais satisfatória são os picos a 1581 cm<sup>-1</sup> com  $R^2 = 0,9513$  e a 557cm<sup>-1</sup> com  $R^2 = 0,9897$ .

Nas Figuras 35 a 43 pode ver-se a relação entre a área e o valor de epóxi.

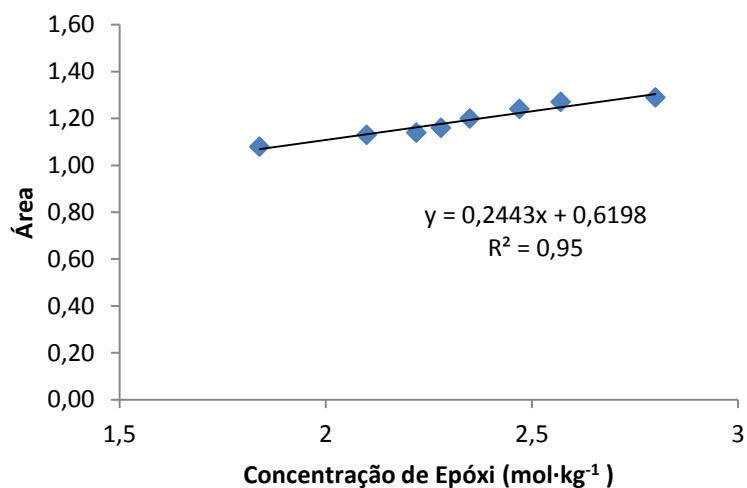


Figura 35 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1606 cm<sup>-1</sup>.

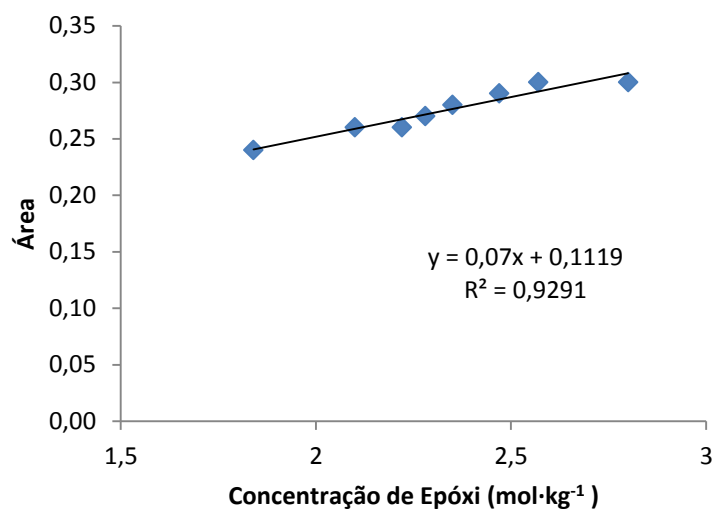


Figura 36 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1581 cm<sup>-1</sup>.

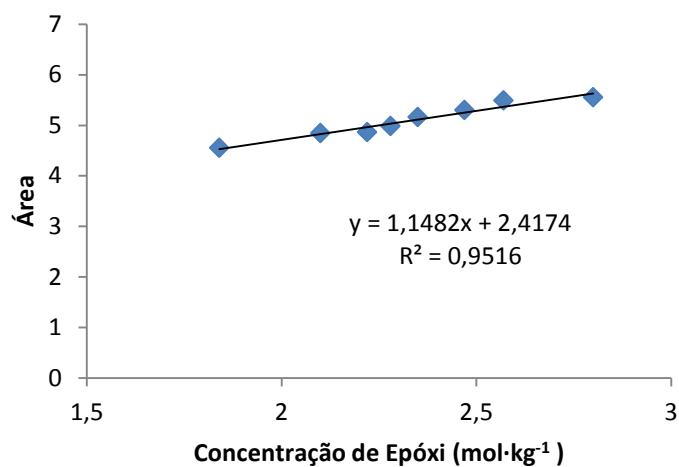


Figura 37 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1507cm<sup>-1</sup>.

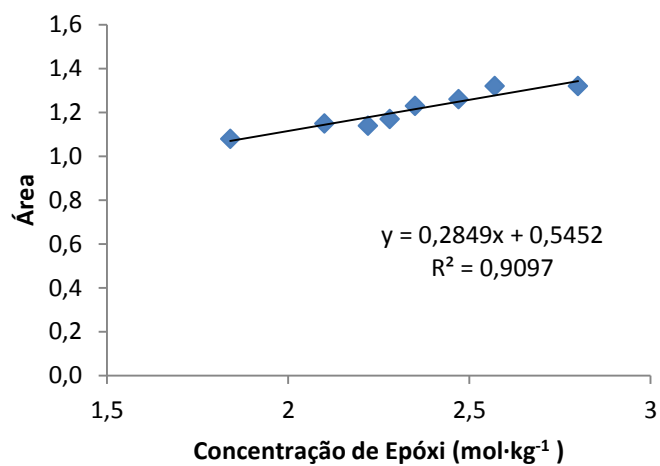


Figura 38 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm<sup>-1</sup>.

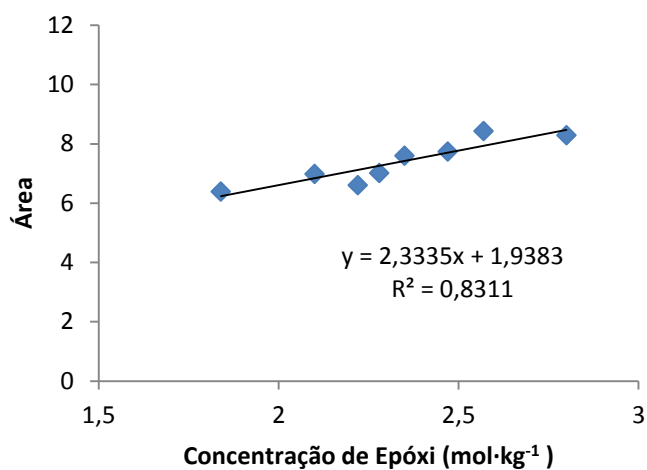


Figura 39 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1236 cm<sup>-1</sup>.

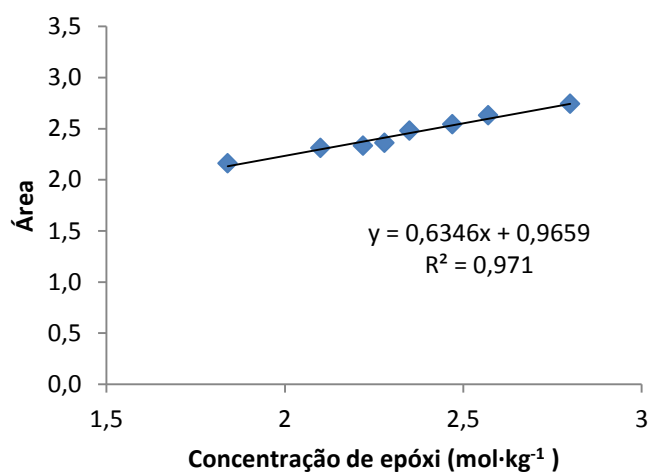


Figura 40 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1181 cm<sup>-1</sup>.

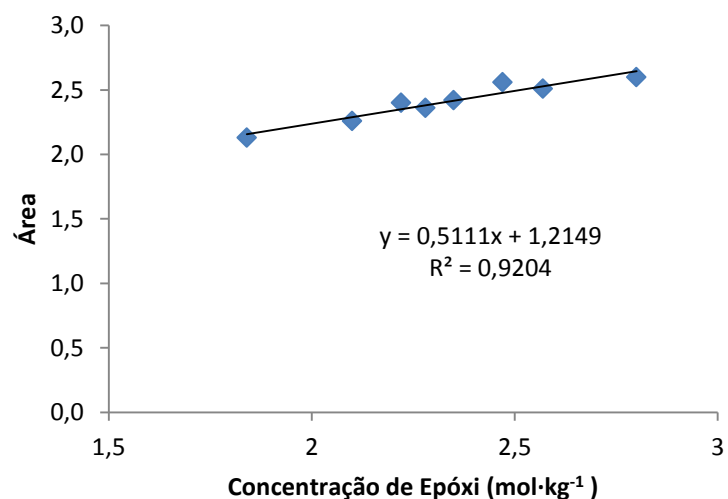


Figura 41 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 914 cm<sup>-1</sup>.

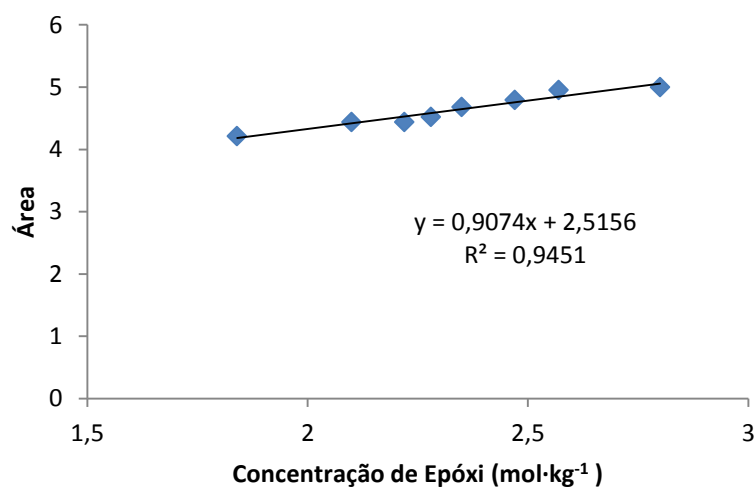


Figura 42 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 823cm<sup>-1</sup>.

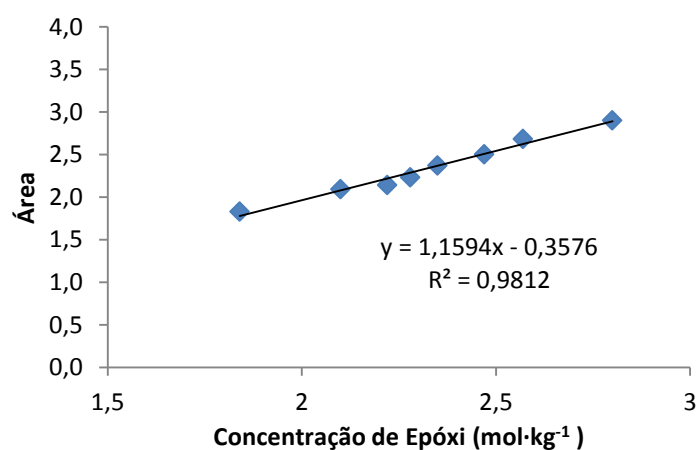


Figura 43 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 557cm<sup>-1</sup>.

Usando a área como comparação obtém-se correlações ainda mais satisfatórias do que usando a altura.

Como se pode constatar os picos escolhidos são de facto os mais indicados, uma vez que para um aumento da concentração os picos também aumentam, consequentemente o valor da altura e da área também. Deste modo escolheu-se os picos a  $1606\text{ cm}^{-1}$  e a  $557\text{ cm}^{-1}$  para a análise da área.

Nesta abordagem não se irá comparar os valores obtidos pelo titulador com os obtidos pela curva de calibração como foi feito nas duas primeiras abordagens. Como as produções realizadas em laboratório englobam os valores do limite inferior e superior decidiu-se utilizar essas amostras e tirar o valor da altura e da área para esses limites comparando-os com a altura e área de todas as amostras e verificar se estas estavam dentro desses limites definidos.

Na Tabela 14 encontram-se os valores das alturas e das áreas de dois picos de todas as amostras dos SA#1 produzidos em laboratório que correspondem aos limites do intervalo. Os restantes picos encontram-se em anexo C.

O SALab1.4 tem uma concentração de epóxi  $2,46\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (limite superior) enquanto SALab1.8 tem uma concentração de epóxi de  $2,22\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (limite inferior) determinados no titulador automático.



*Tabela 14- Valores para altura e área dos picos da SA#1.*

	Altura		Área	
	Picos		Picos	
SA	1581	557	1606	557
Amostra 1.1	0,0306	0,0799	1,1800	2,3600
Amostra 1.2	0,0304	0,0786	1,1800	2,3000
Amostra 1.3	0,0306	0,0800	1,1900	2,3600
Amostra 1.	0,0313	0,0808	1,2000	2,4200
Amostra 1.5	0,0303	0,0753	1,1600	2,2100
Amostra 1.6	0,0326	0,0834	1,2300	2,5300
Amostra 1.7	0,0311	0,0781	1,1900	2,2900
Amostra 1.8	0,0308	0,0769	1,1700	2,2500
Amostra 1.9	0,0306	0,0784	1,1700	2,3000
Amostra 1.10	0,0329	0,0882	1,2600	2,5900
Amostra 1.11	0,0309	0,0808	1,1900	2,3400
Amostra 1.12	0,0305	0,0795	1,1800	2,3300
Amostra 1.13	0,0307	0,0798	1,1900	2,3000
Amostra 1.14	0,0314	0,0824	1,2100	2,4100
Amostra 1.15	0,0319	0,0844	1,2300	2,5000
Amostra 1.16	0,0321	0,0869	1,2300	2,5900
Amostra 1.17	0,0320	0,0843	1,2300	2,4600
Amostra 1.18	0,0303	0,0790	1,1700	2,2500
Amostra 1.19	0,0317	0,0840	1,2200	2,4400
Amostra 1.20	0,0309	0,0822	1,2000	2,4300
Amostra 1.21	0,0316	0,0815	1,2200	2,3900
Amostra 1.22	0,0312	0,0821	1,2000	2,3800
Amostra 1.23	0,0314	0,0819	1,2000	2,4000
Amostra 1.24	0,0304	0,0790	1,1800	2,3100
Amostra 1.25	0,0298	0,0772	1,1500	2,1700
Amostra 1.26	0,0295	0,0766	1,1500	2,1800
Amostra 1.27	0,0295	0,0780	1,1500	2,2200
Lab1.4	0,0323	0,0851	1,2400	2,5000
Lab1.8	0,0295	0,0754	1,1400	2,1400

Analisando os valores da altura verifica-se para os picos a  $1581\text{ cm}^{-1}$  em 27 amostras só uma é que ficou fora do intervalo, Amostra 1.10, as outras encontram-se dentro no mesmo. No pico a  $557\text{ cm}^{-1}$  três amostras não ficaram dentro dos limites estabelecidos, Amostra 1.5, Amostra 1.10 e Amostra 1.16. Como a Amostra 1.10 aparece fora dos limites em ambos os picos, esta será eliminada para comparações. A escolha do pico a  $1581\text{ cm}^{-1}$  para comparações entre alturas é o mais indicado.

Analisando agora os valores das áreas para os picos a  $1606\text{ cm}^{-1}$  verifica-se que só uma amostra ficou fora do limite, Amostra 1.10, enquanto as outras encontram-se dentro do mesmo. No pico a  $557\text{ cm}^{-1}$  três amostras ficam fora dos limites, Amostra 1.6, Amostra 1.10 e Amostra 1.16 as outras encontram-se dentro do limite. Mais uma vez a Amostra 1.10 fica fora em ambos os picos por isso não será considerada.

Relativamente ao SA#2, as Figuras 44 a 46 representam as correlações entre a altura e a concentração de amina.

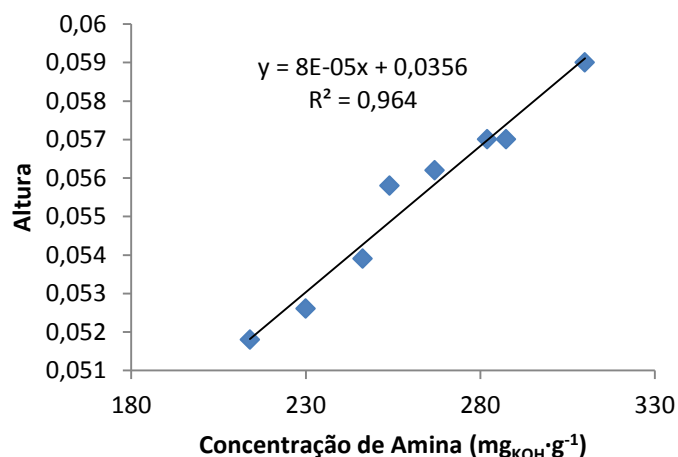


Figura 44 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico  $2895\text{ cm}^{-1}$ .

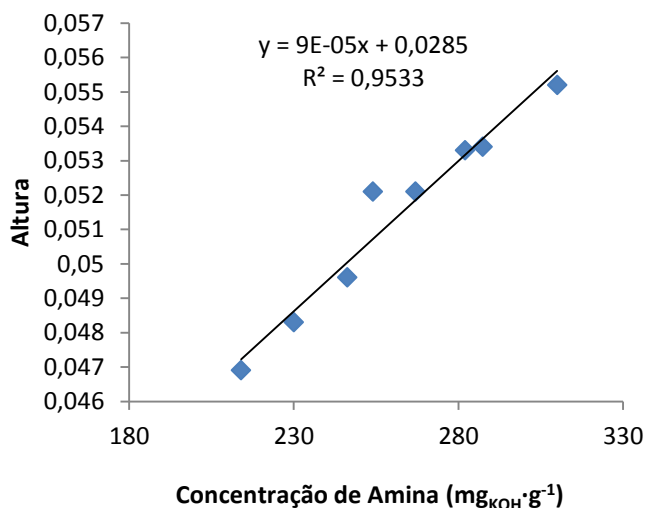


Figura 45 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico  $1609\text{ cm}^{-1}$ .

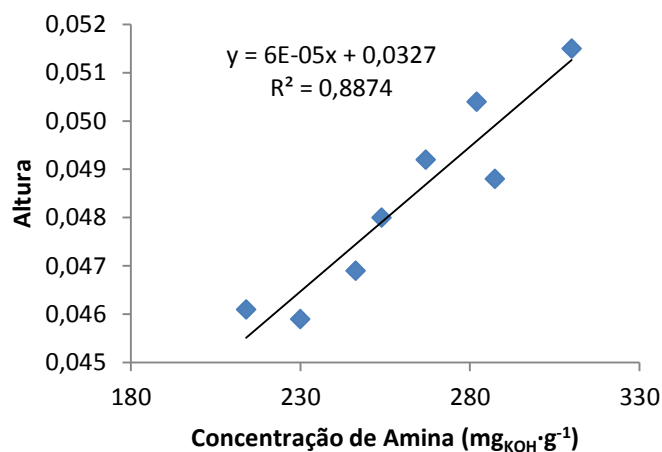


Figura 46 - Valores da altura em função da concentração de amina, pico 947 cm<sup>-1</sup>.

Na relação da altura com o valor de concentração de amina pode-se verificar que existe uma boa correlação entre ambos exceto no pico entre 947 cm<sup>-1</sup>.

As Figuras 47 a 49 mostram a relação entre a área e o valor de amina.

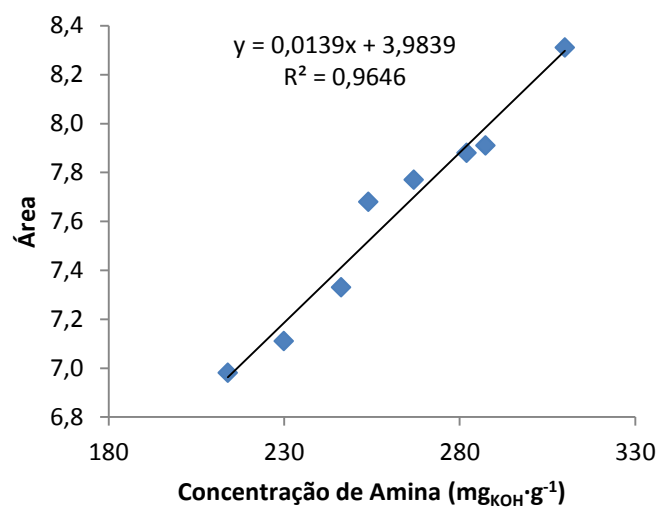


Figura 47 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 2895 cm<sup>-1</sup>.

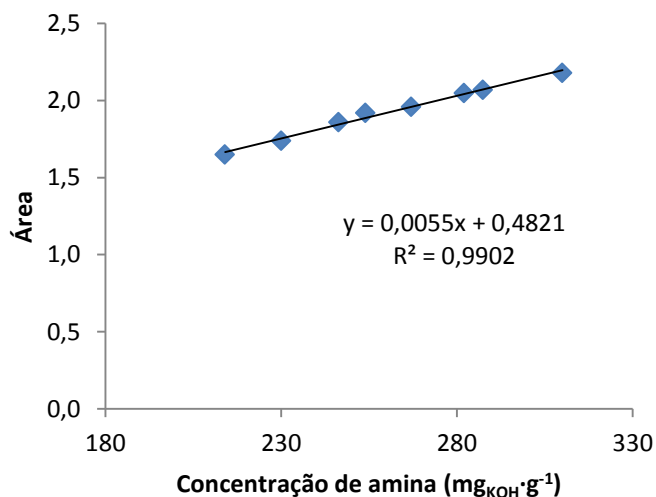


Figura 48 - Valores da área em função da concentração de amina, pico 1609 cm<sup>-1</sup>.

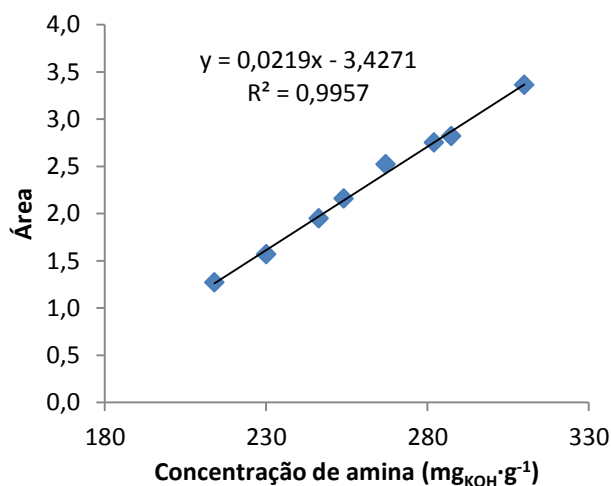


Figura 49 -Valores da área em função da concentração de amina, pico 947 cm<sup>-1</sup>.

Observando as Figuras 47 a 49 verifica-se uma boa correlação da área com o valor de amina para os picos escolhidos.

Na Tabela 15 estão os valores das alturas e da área de todas as amostras e dos dois SA#2 produzidas em laboratório que correspondem aos limites.

O SALab2.12 tem uma concentração de amina 280 mgKOH·g<sup>-1</sup> (limite superior) enquanto o SALab2.8 de 254 mgKOH·g<sup>-1</sup> (limite inferior).

Tabela 15 – Valor das alturas dos picos do SA#2.

	Altura			Área		
	Picos			Picos		
SA	2895	1609	947	2895	1609	947
Amostra 2.1	0,0571	0,0523	0,0506	7,9000	1,9700	2,8400
Amostra 2.2	0,0568	0,0524	0,0496	7,8500	2,0000	2,7900
Amostra 2.3	0,0558	0,0513	0,0487	7,6700	1,9400	2,6400
Amostra 2.4	0,0558	0,0516	0,0473	7,6600	1,9600	2,6500
Amostra 2.5	0,0559	0,0520	0,0485	7,7300	1,9900	2,6800
Amostra 2.6	0,0563	0,0524	0,0501	7,7400	1,9900	2,7800
Amostra 2.7	0,0566	0,0528	0,0487	7,8000	2,0400	2,8000
Amostra 2.8	0,0556	0,0517	0,0481	7,6400	2,0000	2,7500
Amostra 2.9	0,0567	0,0520	0,0500	7,8400	1,9700	2,7600
Amostra 2.10	0,0560	0,0521	0,0504	7,7100	1,9600	2,8000
Amostra 2.11	0,0570	0,0530	0,0517	7,9200	2,0000	2,8200
Amostra 2.12	0,0576	0,0541	0,0529	7,9800	2,0200	2,8900
Amostra 2.13	0,0541	0,0521	0,0501	7,2800	1,9800	2,6400
Amostra 2.14	0,0558	0,0508	0,0492	7,7800	1,9700	2,6600
Amostra 2.15	0,0567	0,0535	0,0510	7,8500	2,0500	2,8000
Amostra 2.16	0,0576	0,0544	0,0523	7,9900	2,0700	2,8300
Amostra 2.17	0,0575	0,0547	0,0514	7,9700	2,0600	2,8000
Amostra 2.18	0,0568	0,0530	0,0505	7,8400	2,0200	2,7200
Amostra 2.19	0,0559	0,0527	0,0475	7,6300	2,0400	2,6000
Amostra 2.20	0,0569	0,0537	0,0499	7,9000	2,0200	2,7100
Amostra 2.21	0,0569	0,0525	0,0492	7,9000	2,0000	2,6800
Amostra 2.22	0,0570	0,0533	0,0504	7,8800	2,0200	2,7500
Amostra 2.23	0,0569	0,0529	0,0508	7,8700	1,9900	2,7400
Lab2.12	0,0565	0,0524	0,0504	7,8800	2,0500	2,7500
Lab2.8	0,0558	0,0521	0,0480	7,6800	1,9200	2,1600

Analisando as alturas das amostras verifica-se para o pico a  $2895\text{ cm}^{-1}$  60% das amostras estão fora do limite. Para o pico a  $1609\text{ cm}^{-1}$  56% das amostras estão fora dos limites e para o pico a  $947\text{ cm}^{-1}$  35% estão fora do limite. O uso das alturas para definir os limites não é o mais aconselhável, pois maior parte das amostras não se encontram dentro do limite de aprovação.

Verificando os valores relativamente às áreas para o pico a  $2895\text{ cm}^{-1}$  8 de 23 amostras estão fora do limite. Para o pico a  $1609\text{ cm}^{-1}$  existem duas ordens que se encontram fora do limite, Amostra 2.16 e Amostra 2.17, as restantes encontram-se dentro do valor estabelecido. Relativamente ao pico a  $947\text{ cm}^{-1}$  apenas 7 amostras se encontram dentro do limite. A comparação das áreas verificou-se satisfatória para o pico a  $1609\text{ cm}^{-1}$ .

A análise da concentração da amina por esta abordagem pode ainda não ser a mais correta, devido algumas características do SA, ao contrário que acontece com a concentração de epóxi.

### 3.2. Balanço económico

Foi efetuado o balanço económico aos reagentes usados na titulação de cada um dos SA bem como o tempo gasto em cada análise usando o titulador e o espectrómetro.

Nas Tabelas 16 e 17 encontra-se o balanço económico para SA#1 e SA#2 respetivamente. Enquanto a Tabela 18 contem o custo anual.

*Tabela 16 – Balanço económico do SA#1.*

Reagentes	Quantidade	Preço	Preço por medição (€)
Ácido acético	22,2 mL	4,08 €·L <sup>-1</sup>	0,09
Acetona	27,8 mL	1,76 €·L <sup>-1</sup>	0,05
Brometo tetrametilamonio	3,9 g	74,80 €·kg <sup>-1</sup>	0,29
Ácido perclórico	10 mL	17,60 €·L <sup>-1</sup>	0,18
Total			0,61

*Tabela 17 – Balanço económico do SA#2.*

Reagentes	Quantidade	Preço	Preço por medição (€)
Ácido acético	16,7 mL	1,76 €·L <sup>-1</sup>	0,07
metil isobutilcetona	33,3 mL	2,65 €·L <sup>-1</sup>	0,09
Ácido perclórico	10 mL	17,60 €·L <sup>-1</sup>	0,18
Total			0,33

*Tabela 18 – Custo anual dos SA*

SA	Preço por medição (€)	Nº de Análises (anual)	Custo anual (€)
1	0,61	244	148
2	0,33	180	60

O custo anual com reagentes para o SA#1 é de aproximadamente 148€ e do SA#2 de 60€. Estes custos, como foi referido, apenas englobam os reagentes e não está contemplado o tratamento dos resíduos produzidos pelos mesmos. Este método pode ser aplicado a outros SA

Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

que contêm epóxi e amina, consequentemente os custos anuais podem ser reduzidos utilizando o método estudado.

A tabela 19 apresenta o tempo gasto para cada método.

*Tabela 19 – Tempo de análise.*

SA	Tempo titulador (min)	Tempo espectrómetro (min)
1	30	6
2	30	6

O tempo analisado engloba a preparação, a limpeza e a própria medição. Verifica-se que o tempo gasto no espectrómetro é substancialmente mais baixo.

## 4. Conclusões

O projeto realizado teve como principal objetivo o estudo e implementação de um método alternativo para a quantificação da concentração de epóxi e de amina no controlo de qualidade de forma a ter um método alternativo que permita diminuir o tempo de resposta e os custos associados ao método anterior.

Iniciou-se a recolha de amostras do SA#1 e do SA#2, de forma a obter uma correlação entre o valor obtido no titulador e por espectroscopia de infravermelho. As amostras dos SA #1 e #2 eram analisadas três vezes no titulador e outras 3 vezes no espectrómetro, era analisada e comparada a média de cada método.

Foram efetuadas 3 abordagens diferentes, cada uma delas com resultados diferentes e conclusões diferentes.

Nas abordagens 1 e 2 não foi possível obter resultados satisfatórios pois para valores fora dos limites de aprovação o método não detetava. O uso destas abordagens não é o mais aconselhado, pois estes métodos podem não detetar valores proibitivos, ou falsos positivos.

No que diz respeito aos resultados obtidos, estes foram positivos utilizando a abordagem 3 para controlar a concentração de epóxi, pois verificou-se que as amostras observadas estavam dentro dos limites definidos quer para a altura quer para a área. Relativamente ao SA#2, na abordagem 3, alguns resultados não foram os esperados para análise da altura, enquanto para área obteve-se resultado satisfatórios.

Por isso pode-se desde já iniciar a implementação do método alternativo para análise da concentração de epóxi. Quanto à concentração de amina é necessário analisar mais amostras antes de ser implementado.

A nível económico há uma redução de custo interessante que pode ser alargado à restante gama de SA, que necessitem do controlo da concentração de epóxi e de amina. O tempo de análise é substancialmente mais baixo se for utilizado o espectrómetro de infravermelho.

Conclui-se, portanto, que o projeto desenvolvido na Sika Portugal S.A., conduziu ao início da implementação de um método alternativo de quantificação da concentração de epóxi e de amina, que terá impacto nos indicadores operacionais da empresa, que se traduzem num aumento nos níveis de desempenho e qualidade de toda a empresa bem como diminuição de custos.



## **5. Avaliação do trabalho realizado**

### **5.1. Objetivos realizados**

Este projeto teve como objetivo a investigação e implementação de um método alternativo na quantificação do valor de epóxi de amina.

Após a análise de cada SA estabeleceram-se relações entre a altura e área de alguns picos característicos desses SA, vindas da produção, com SA produzidas em laboratório, permitindo que o método esteja em fase inicial de implementação.

### **5.2. Outros trabalhos realizados**

Foi iniciada a criação de uma base de dados de todas as matérias-primas utilizadas na Sika recorrendo à espectroscopia de infravermelho.

### **5.3. Limitações e trabalho futuro**

Ao longo do projeto surgiram algumas limitações como o baixo número de amostras vindas para análise, o que não permitiu relacionar e verificar o método implementado com tanta exatidão.

Para trabalho futuro, dever-se-á analisar mais amostras principalmente para o SA#2 e aplicar a mesma abordagem a outros SA que têm como parâmetro limitativo a concentração de epóxi e de amina.

### **5.4. Apreciação final**

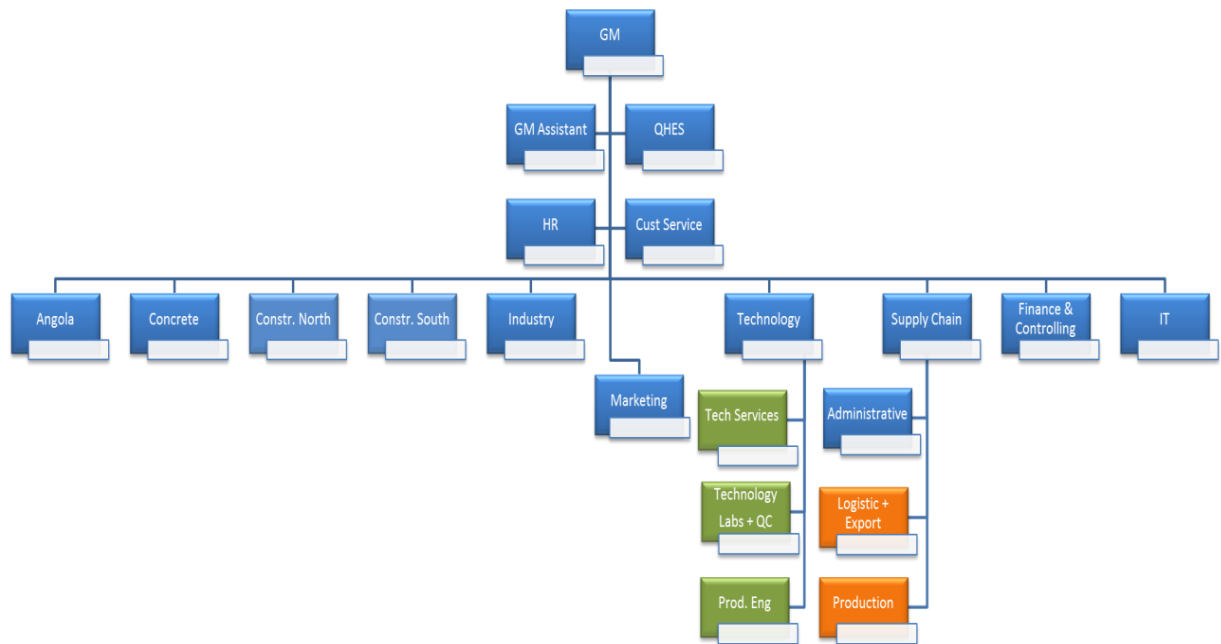
Com o estudo e implementação deste método ao longo deste projeto, verificou-se que o método é viável quer a nível económico quer a nível de redução de resposta. A sua implementação no futuro pode trazer grandes benefícios ao controlo de qualidade da Sika Portugal S.A..

## Referências Bibliográficas

- [1] M. Hiestand , R. Motz e A. Steigmeier, Waterproof and durable | 100 years ok Sika, Baar, 2010.
- [2] Sika Group, “Sika Portugal, S.A.,” 2013. [Online]. Available: <http://prt.sika.com/>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [3] S. Sika Portuga, “Procedimento Geral da Qualidade e Ambiente Nº 6 - Manual de Acolhimento,” 2008.
- [4] J. L. Nogueira, Noções Básicas de Tintas e Vernizes, vol. 2, ARCP - Associação Rede de Competência em Polímeros, 2008.
- [5] Silax, “Epóxi,” [Online]. Available: <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [6] Grandachem LTD, “Epoxy hardener/curing agent,” [Online]. Available: [http://www.grandachem.com/template/MXDA\(m-Xylenediamine\).html](http://www.grandachem.com/template/MXDA(m-Xylenediamine).html). [Acedido em Dezembro 2013].
- [7] C. Book, “CAS datebase list,Isophorondiamine,” [Online]. Available: [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB5481198.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5481198.htm). [Acedido em Dezembro 2013].
- [8] L. santos, Quimica II - Módulo QO - Documentação de apoio às aulas teóricas, DEQ/FEUP, 2009.
- [9] Unesp, [Online]. Available: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [10] newport, “Introdution to FTIR Spectroscopy,” [Online]. Available: <http://www.newport.com/Introduction-to-FTIR-Spectroscopy/405840/1033/content.aspx>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [11] R. M. a. I. Clark, “Mid Infrared Spectroscopy for Rapid and Cheap Analysis of Soils,” *Australian Society Agronomy*, 2001.
- [12] M. A. Druy, “Aplications for Mid-IR Spectroscopy in the Pharmaceutical Process Enviroment,” *Spectroscopyonline*, 2004.
- [13] M. Squared, “Applications of mid-IR laser spectroscopy,” [Online]. Available: <http://www.m2lasers.com/news-events/blog/2012/4/13/applications-of-mid-ir-laser-spectroscopy.aspx>. [Acedido em Dezembro 2013].

- [14] Perkin Elmer, "FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)," [Online]. Available: [http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR\\_FTIR.pdf](http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf). [Acedido em Dezembro 2013].
- [15] Azom, "Attenuated Total Reflection (ATR) Mode- Advantages for FT-IR Spectroscopy," [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [16] Northern Illinois University, "Analytical lab/FTIR," [Online]. Available: [http://www.niu.edu/ANALYTICALLAB/ftir/ATR\\_lecture.pdf](http://www.niu.edu/ANALYTICALLAB/ftir/ATR_lecture.pdf). [Acedido em Dezembro 2013].
- [17] Sheffield hallam university, "chemistry tutorials," [Online]. Available: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [18] e-escola, "Química," [Online]. Available: <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=302>. [Acedido em Dezembro 2013].
- [19] Direção Geral da Qualidade (DGQ), *Norma EN 1877-1:2000 - Determinação do Valor de Epóxi*, 2000.
- [20] Direção Geral da Qualidade (DGQ), *Norma EN 1877-2:2000 - Determinação do Índice de Amina*, 2000.

## Anexo A - Organigrama da Sika Portugal, S.A.



## Anexo B - Espectros dos SA com linha de base

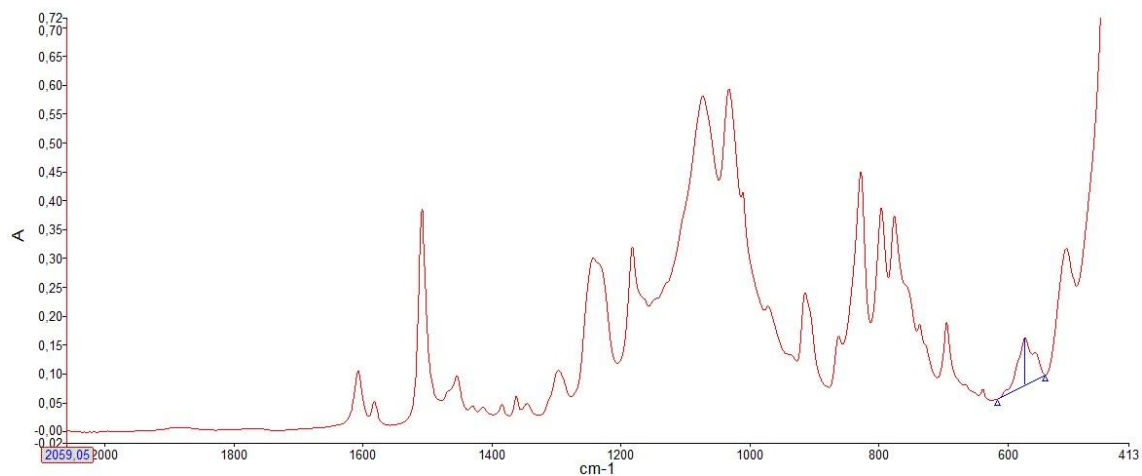


Figura 50 – Linha de base para cálculo da altura do pico 557  $\text{cm}^{-1}$ , epóxi.

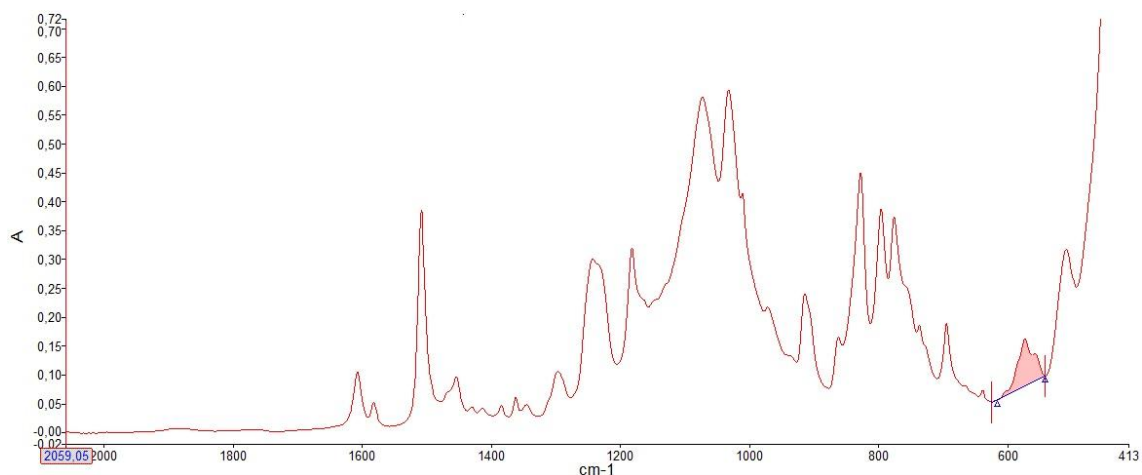


Figura 51 - Linha de base para cálculo da área do pico 557  $\text{cm}^{-1}$ , epóxi.

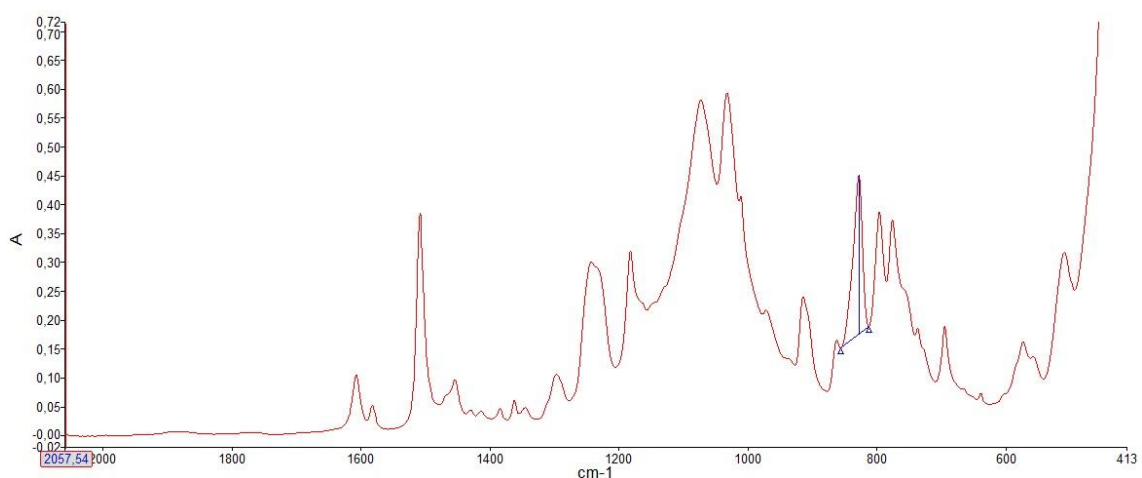


Figura 52 - Linha de base para cálculo da altura do pico 827  $\text{cm}^{-1}$ , epóxi.

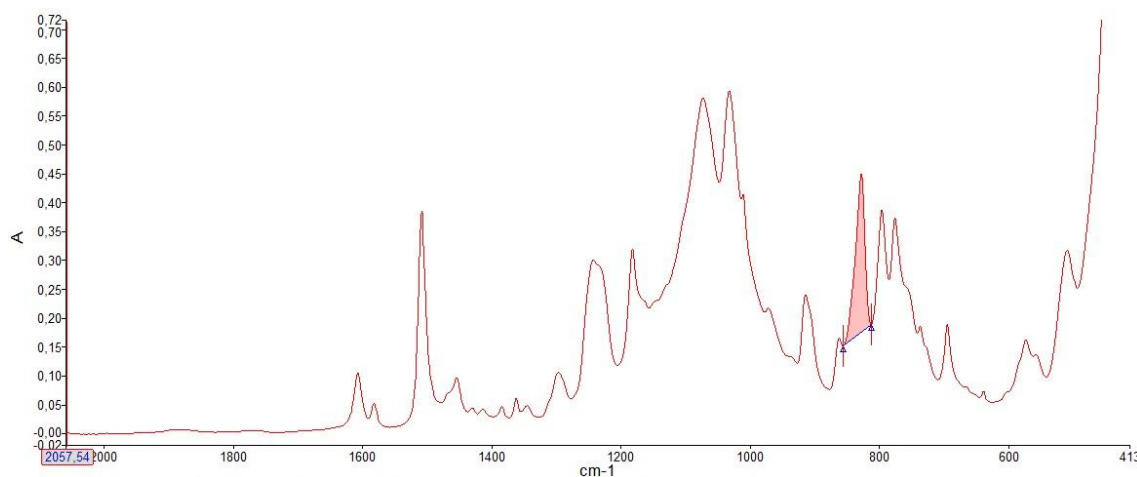


Figura 53 - Linha de base para cálculo da área do pico  $827\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

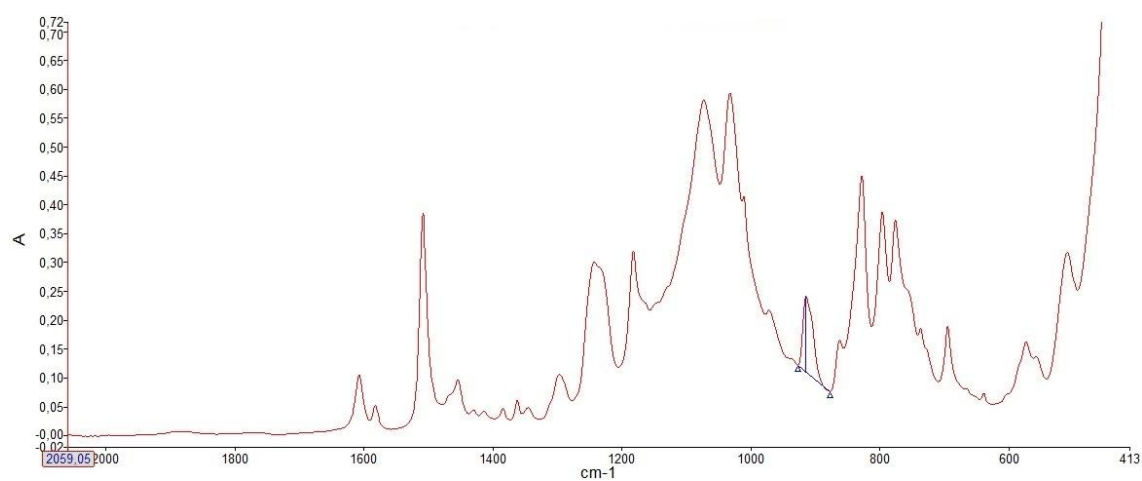


Figura 54 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $914\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

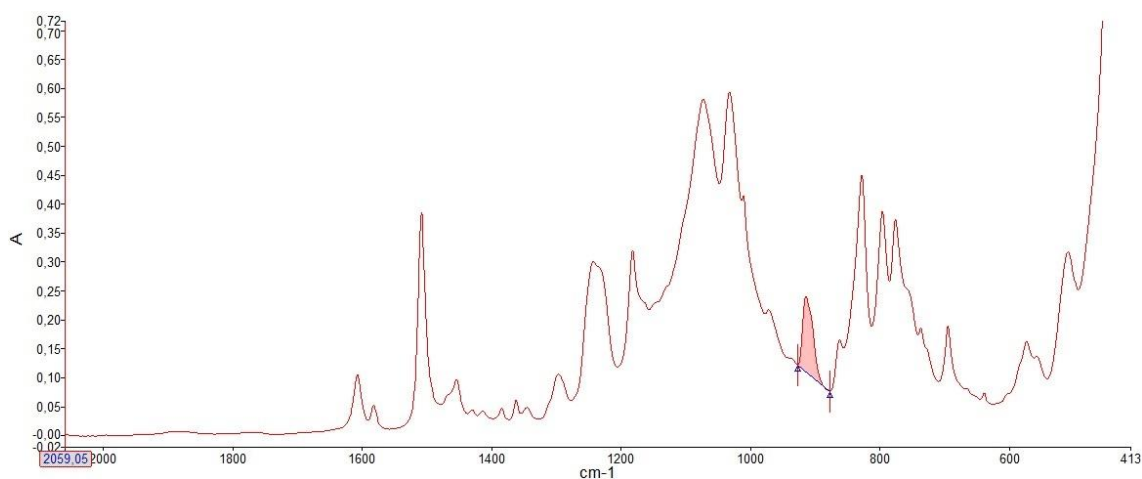


Figura 55 - Linha de base para cálculo da área do pico  $914\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

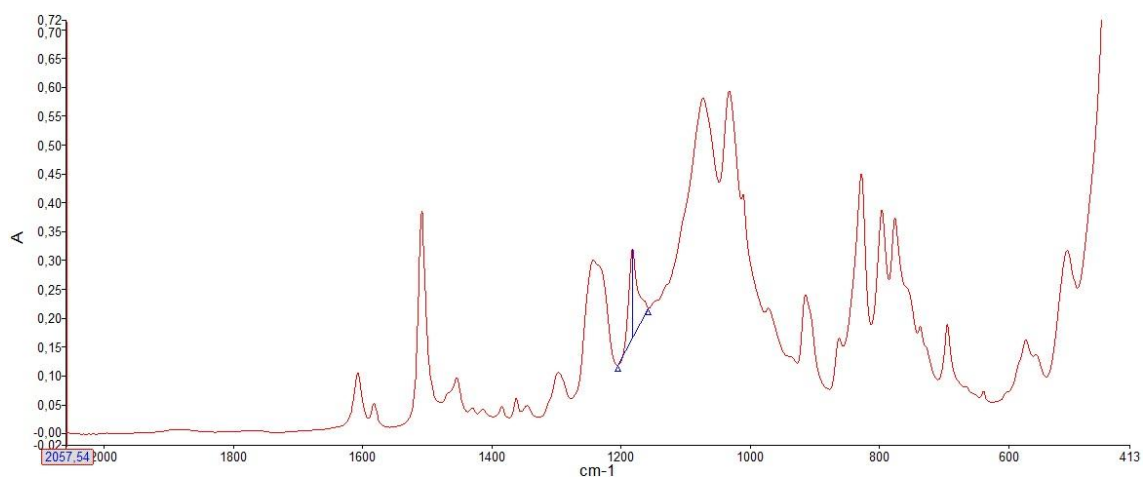


Figura 56 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1181\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

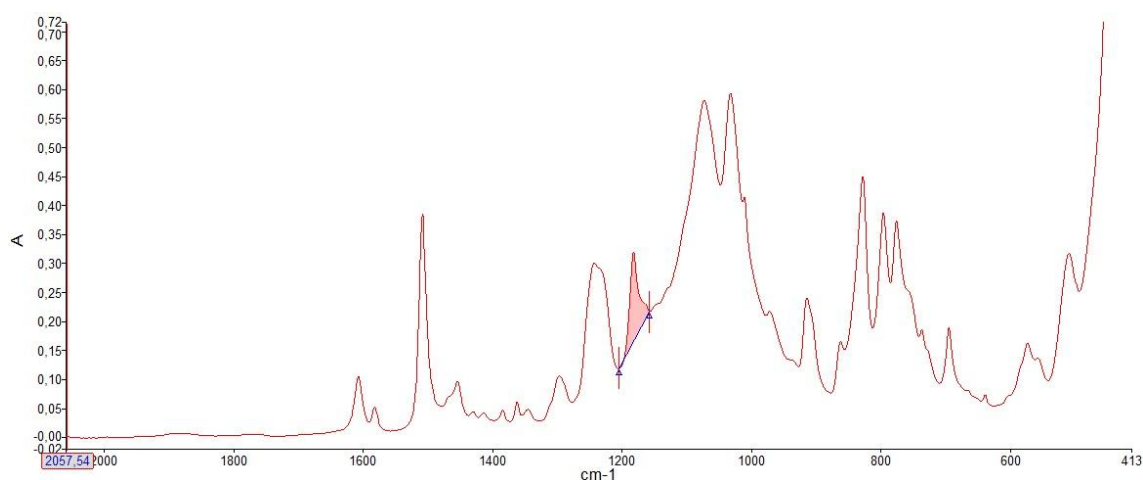


Figura 57 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1181\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

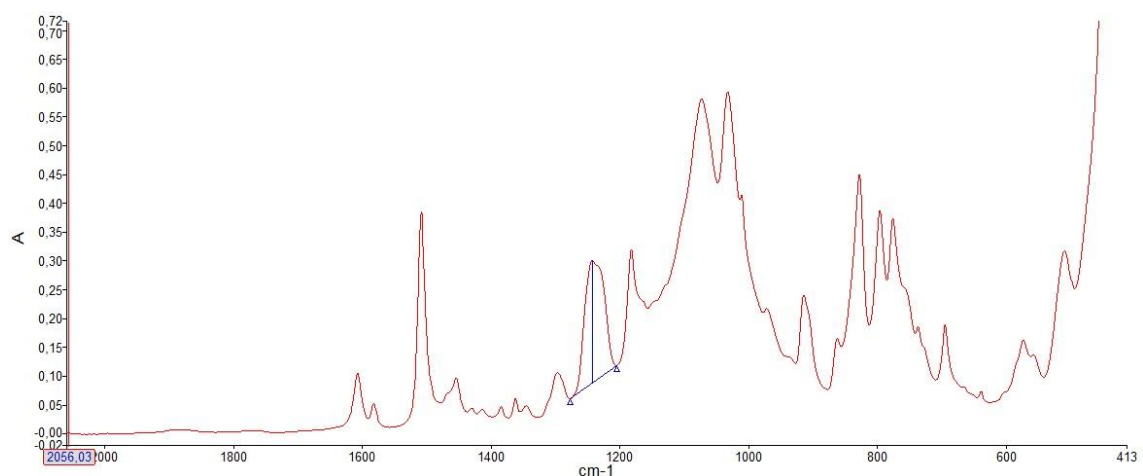


Figura 58 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1236\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

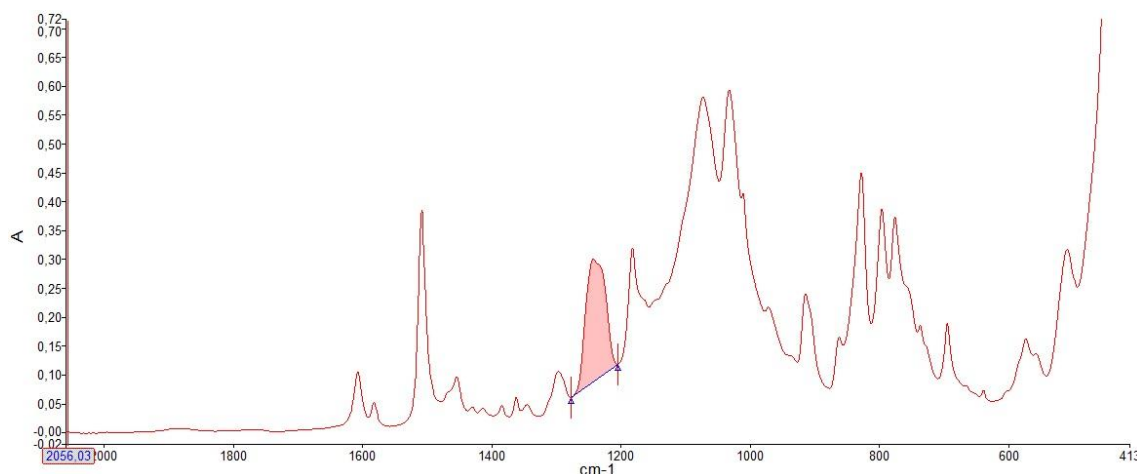


Figura 59 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1236\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

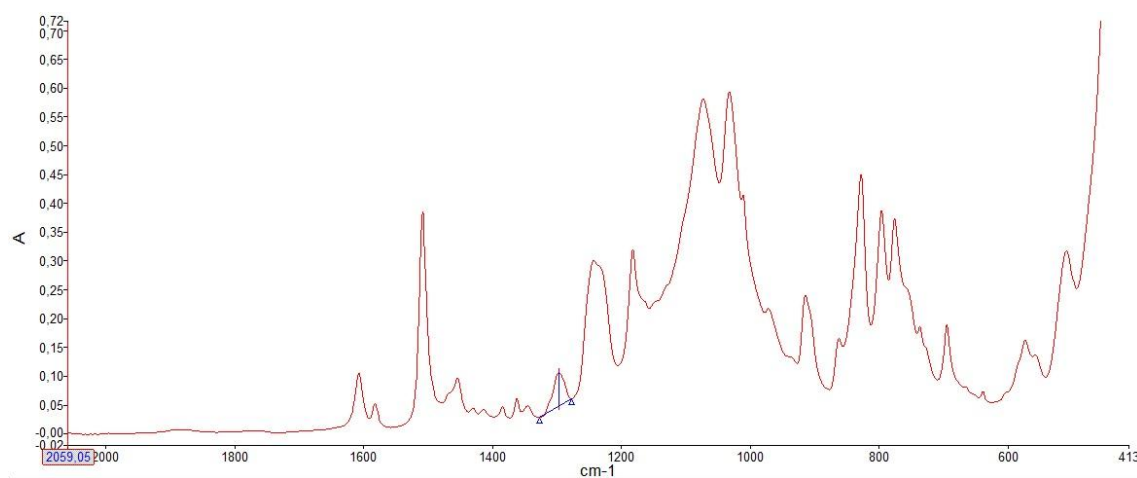


Figura 60 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1236\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

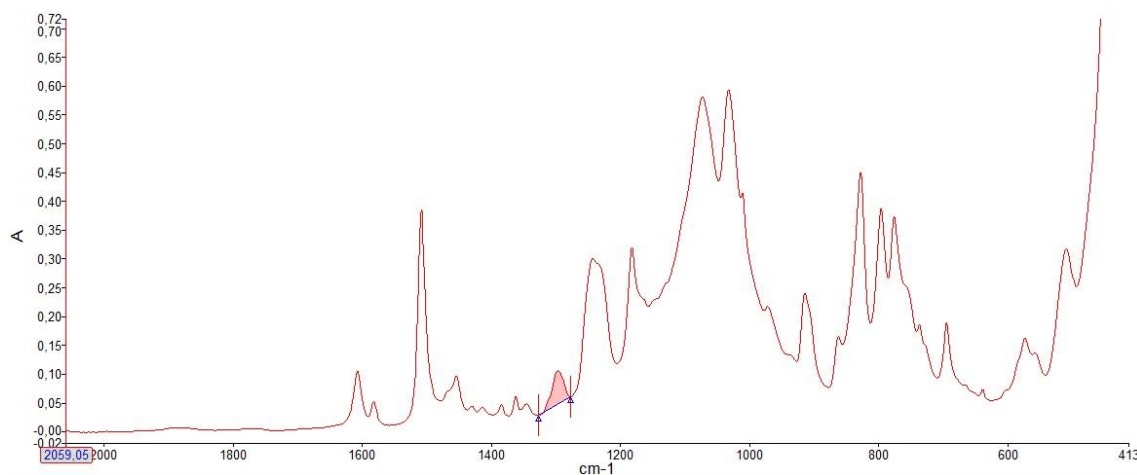


Figura 61 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1296\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.



## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

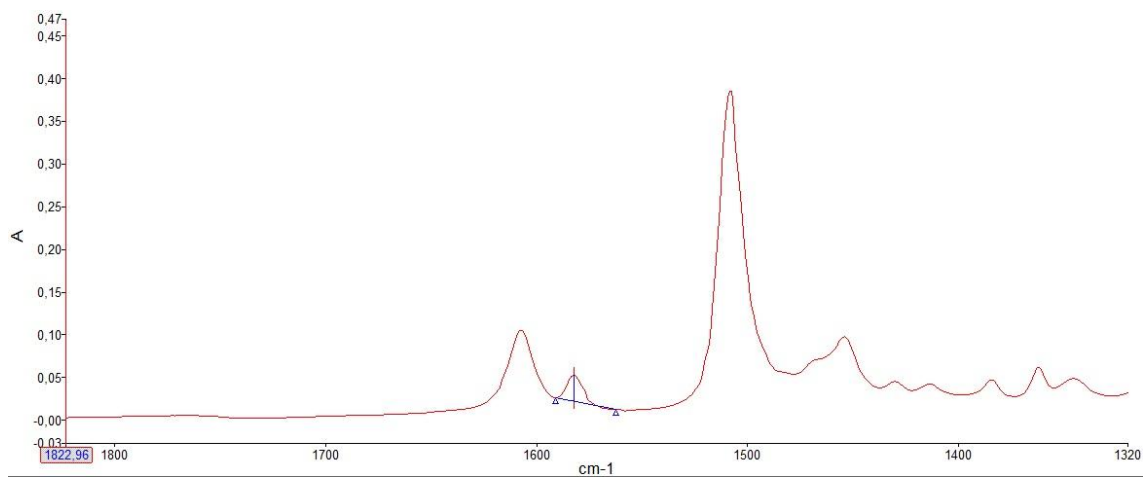


Figura 62 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1587\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

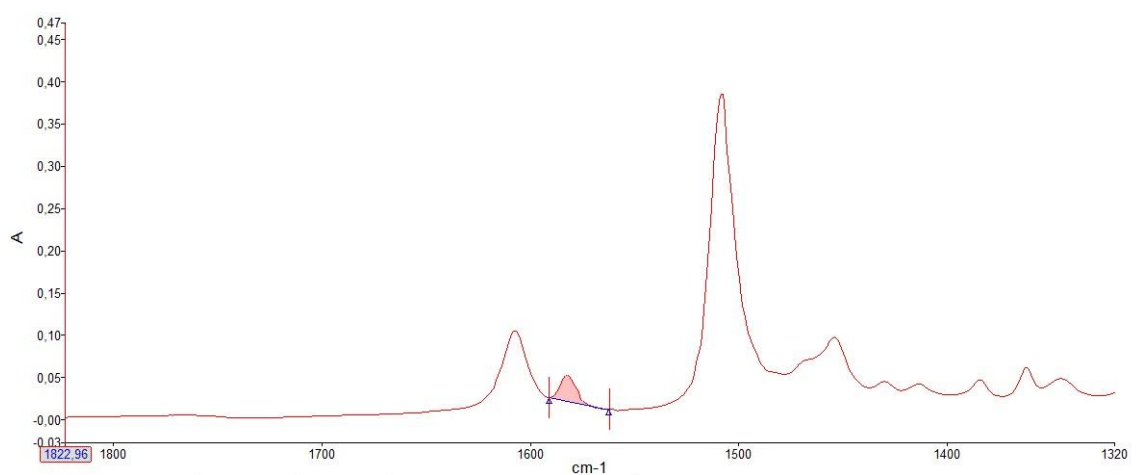


Figura 63 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1587\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

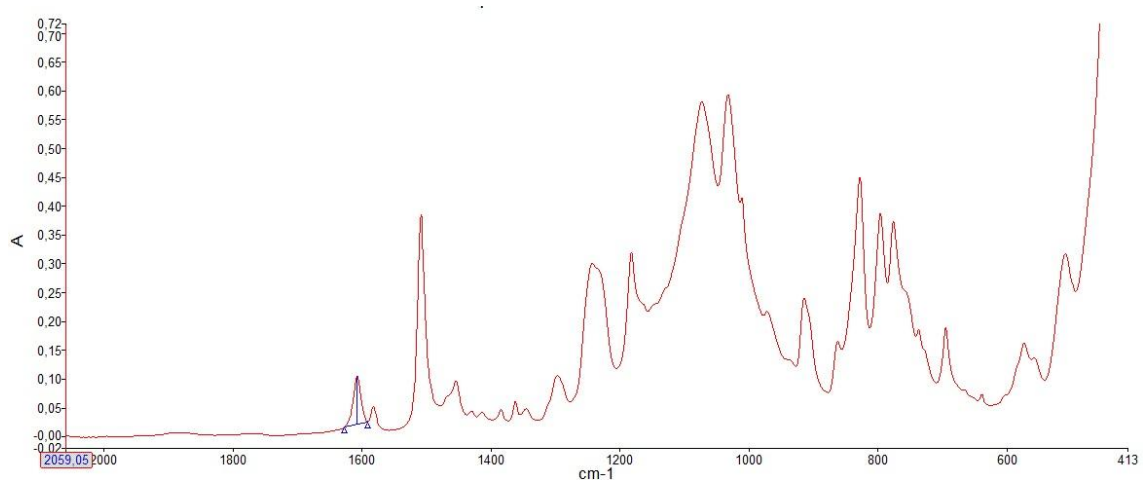


Figura 64 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

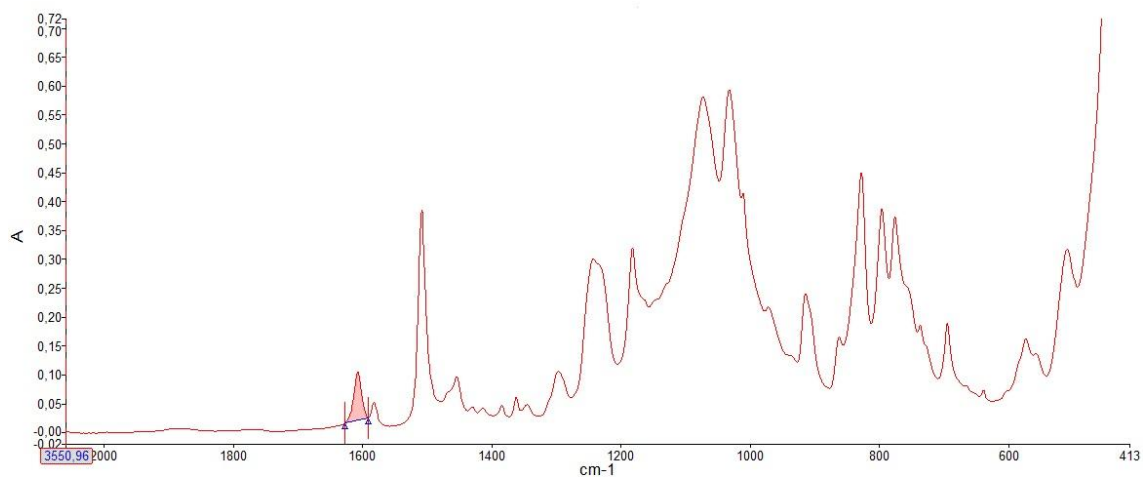


Figura 65 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ , epóxi.

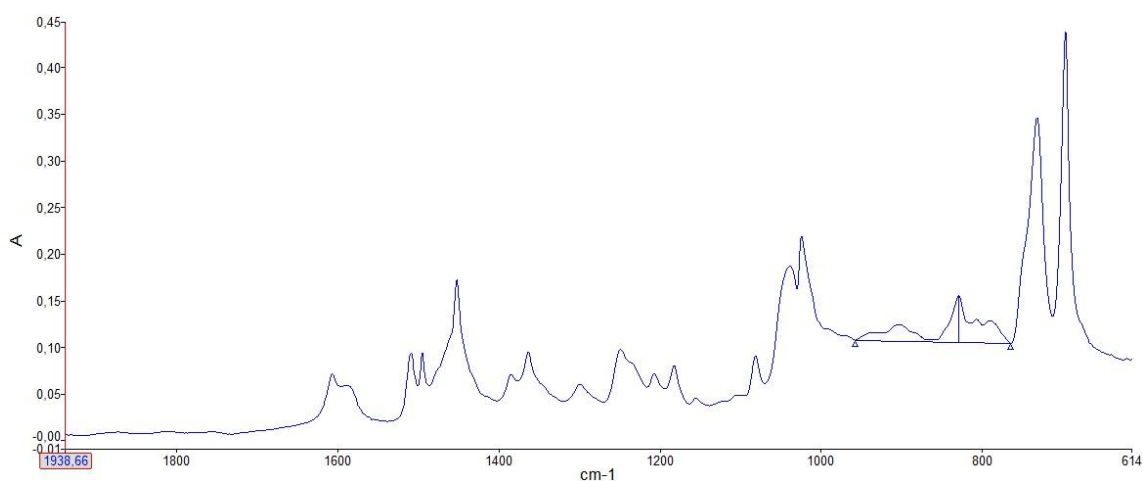


Figura 66 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $947\text{ cm}^{-1}$ , amina.

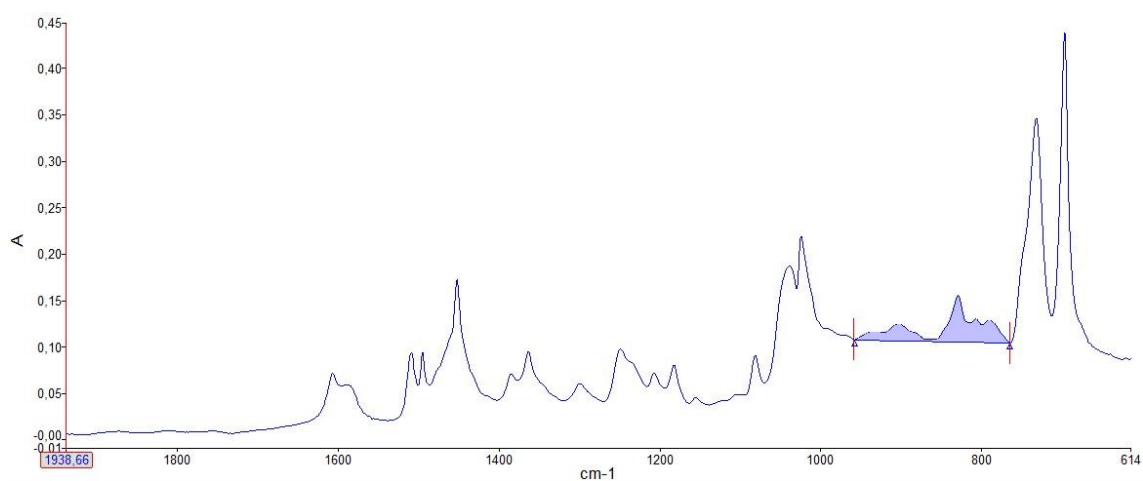


Figura 67 - Linha de base para cálculo da área do pico  $947\text{ cm}^{-1}$ , amina.

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

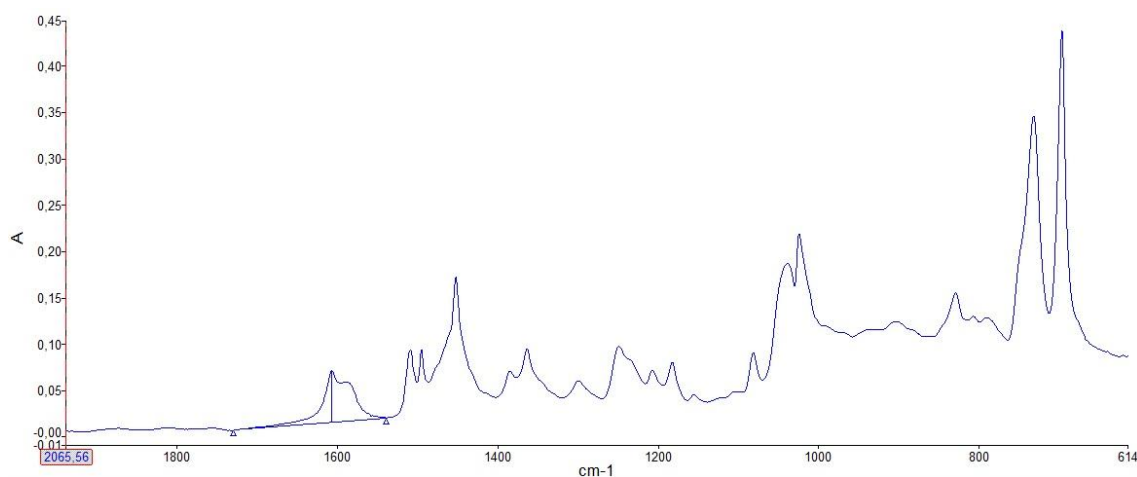


Figura 68 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ , amina.

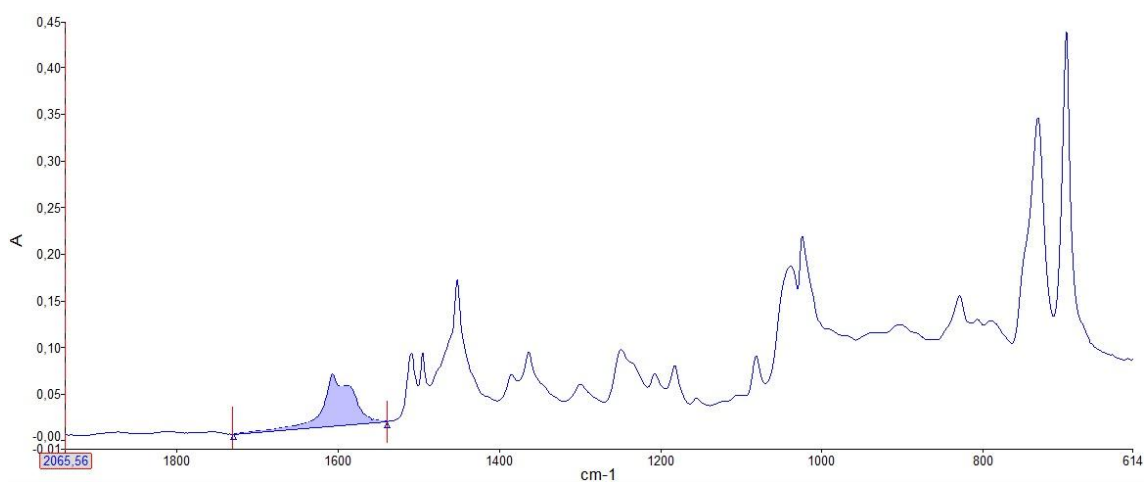


Figura 69 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ , amina.

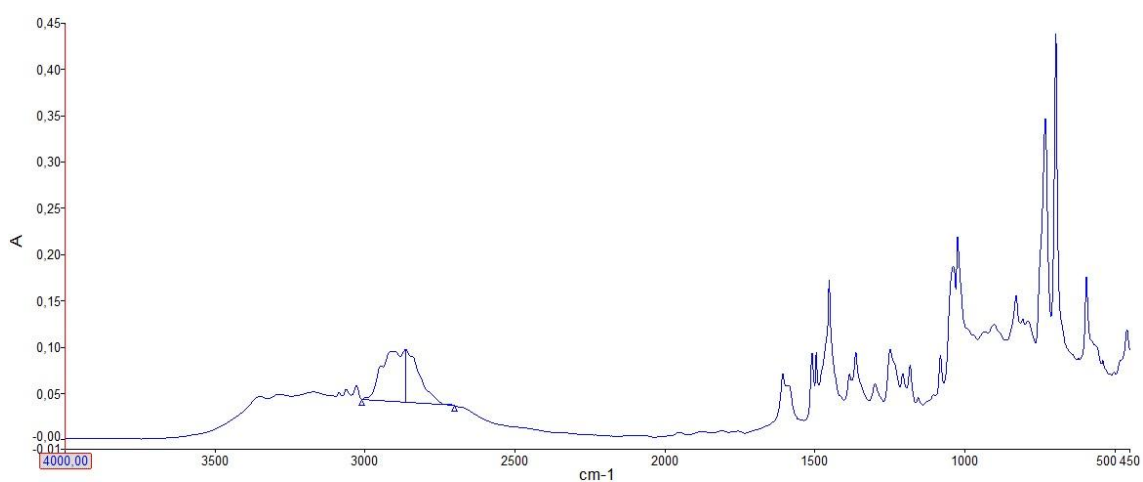


Figura 70 - Linha de base para cálculo da altura do pico  $2895\text{ cm}^{-1}$ , amina.

## Estimativa da concentração de grupos epóxi e de grupos amina por espectroscopia MIR

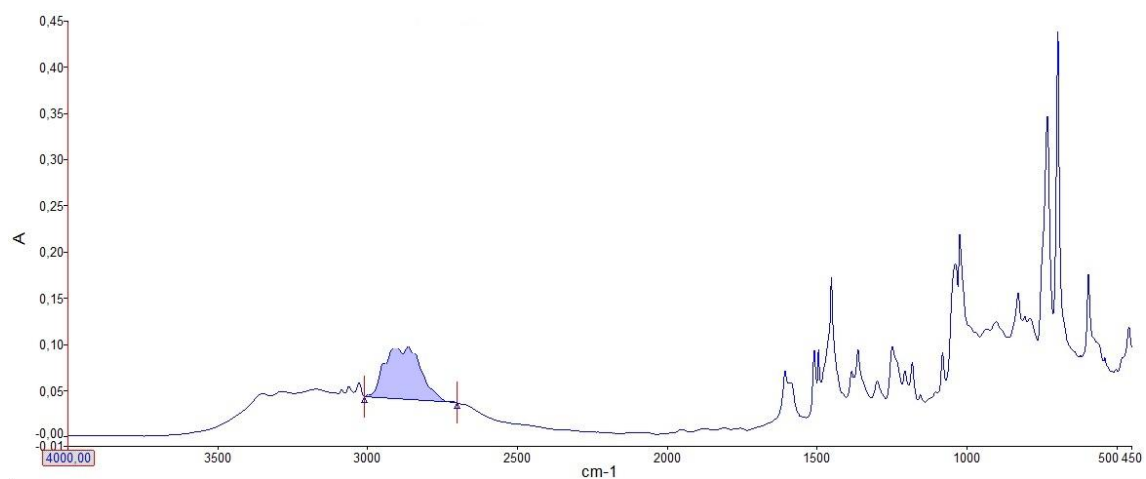


Figura 71 - Linha de base para cálculo da área do pico  $1606\text{ cm}^{-1}$ , amina.

## Anexo C - Figura com os valores das alturas e das áreas de epóxi.

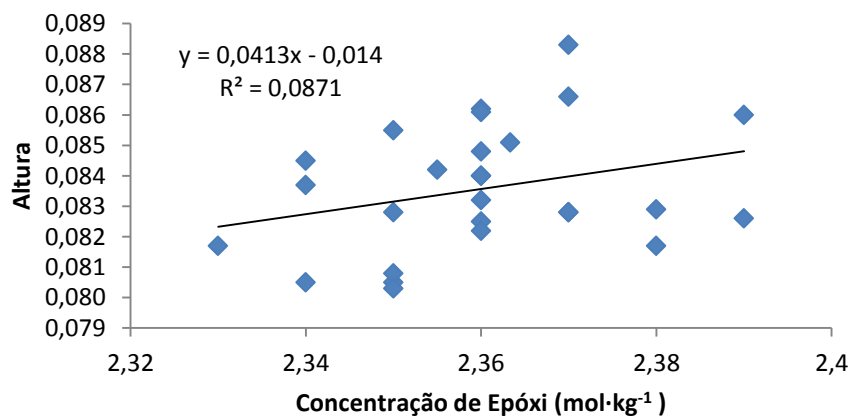


Figura 72 – Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1606 cm<sup>-1</sup>.

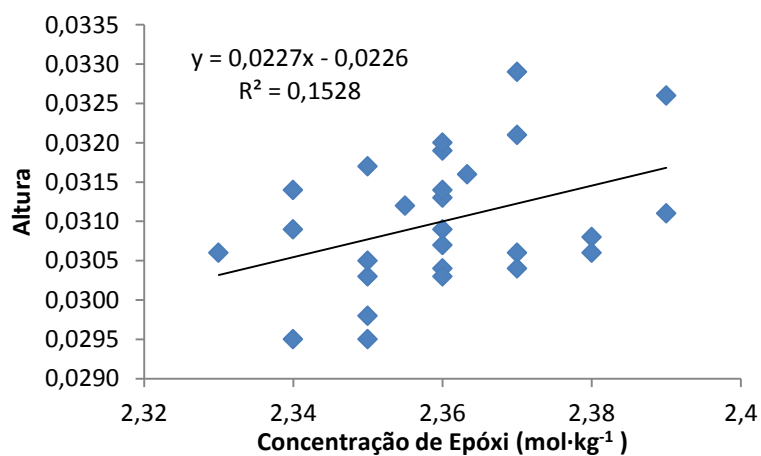


Figura 73 – Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1581 cm<sup>-1</sup>.

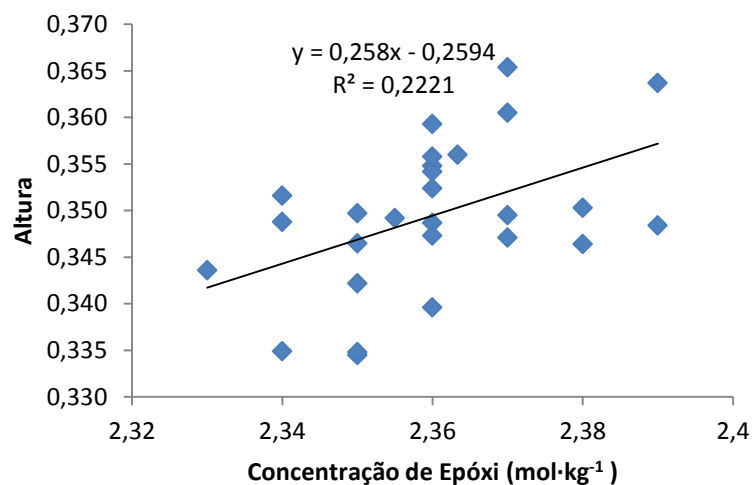


Figura 74 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1507 cm<sup>-1</sup>.

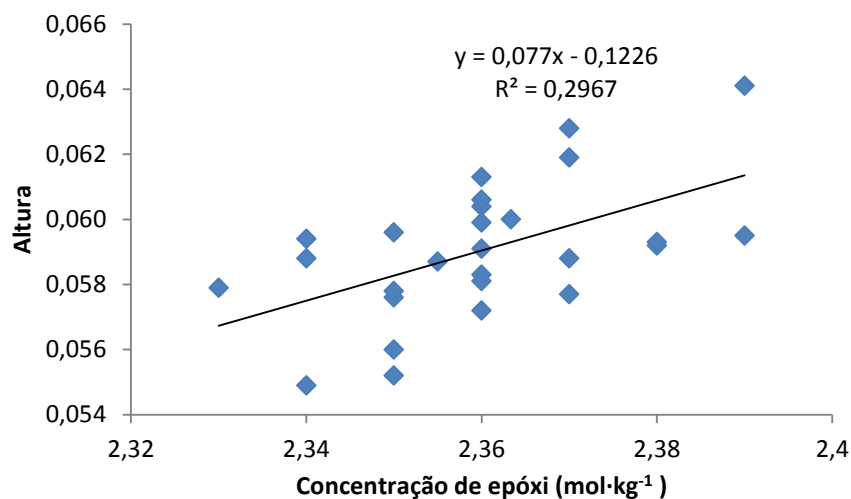


Figura 75 -Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm<sup>-1</sup>.

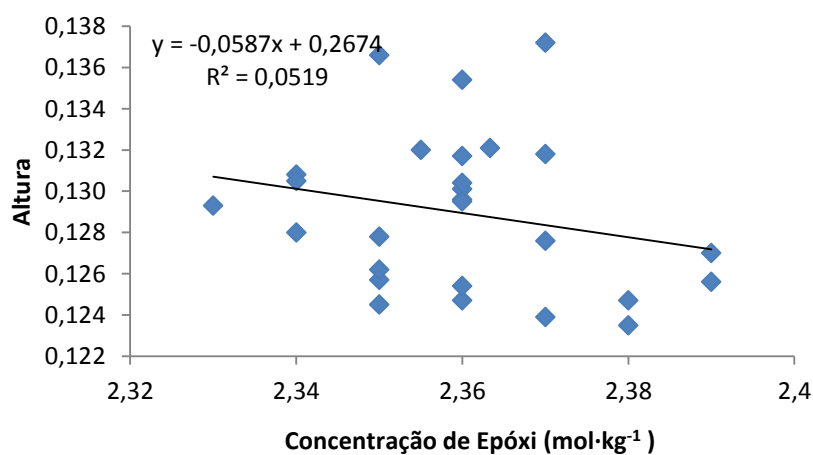


Figura 76 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 914cm<sup>-1</sup>.

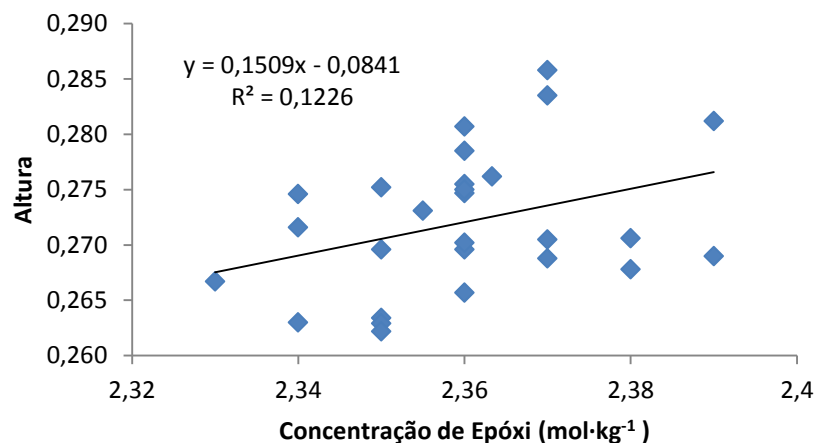


Figura 77 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 823 cm<sup>-1</sup>.

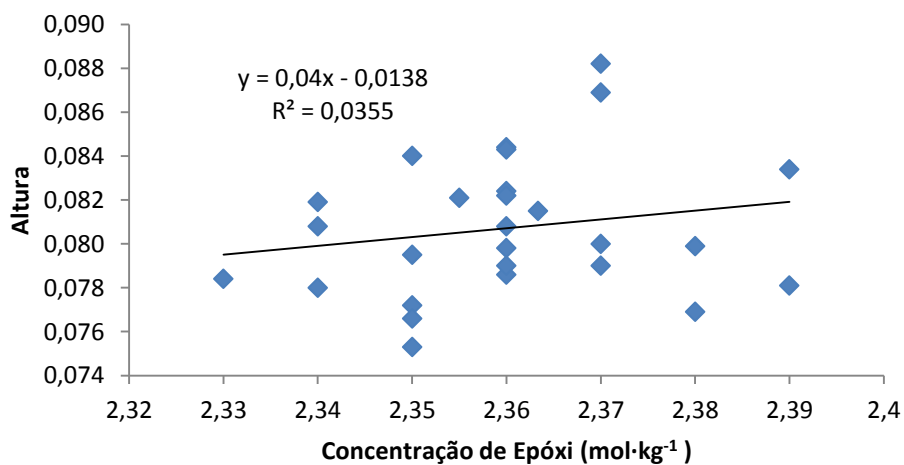


Figura 78 - Valores da altura em função da concentração de epóxi, pico 557cm-1.

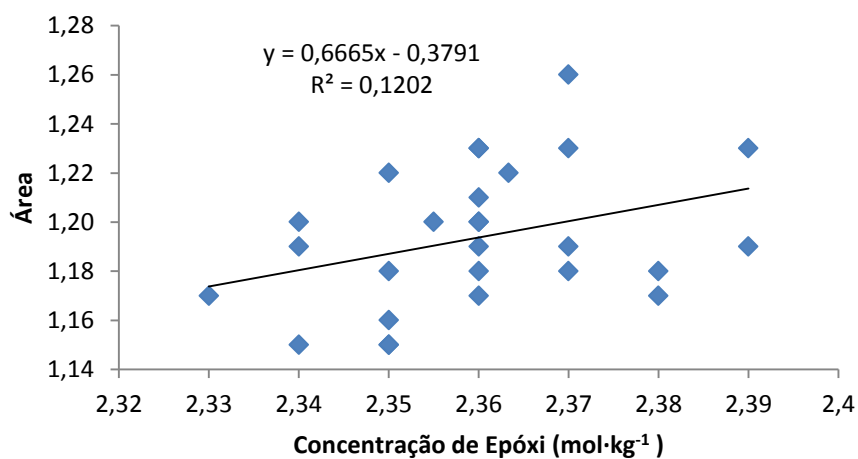


Figura 79 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1606 cm<sup>-1</sup>.

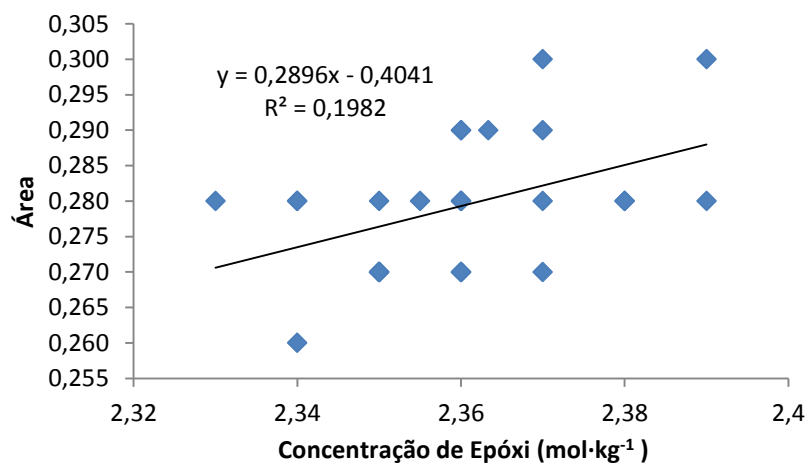


Figura 80 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1581cm<sup>-1</sup>.

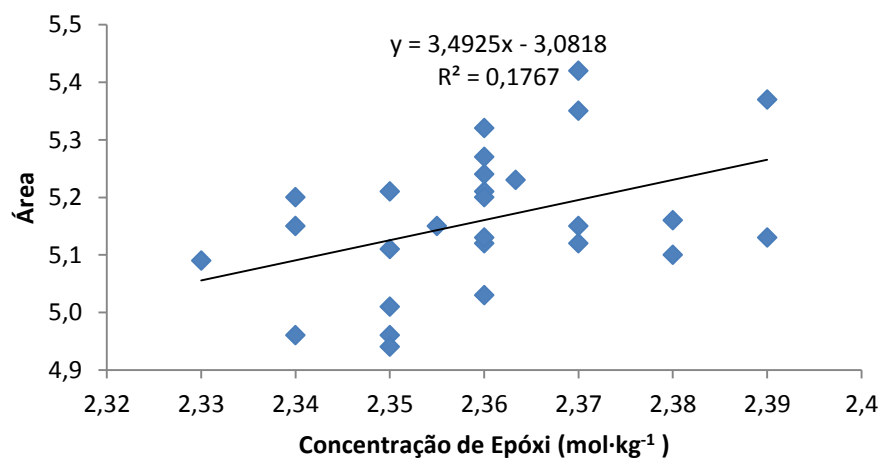


Figura 81 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1507 cm<sup>-1</sup>.

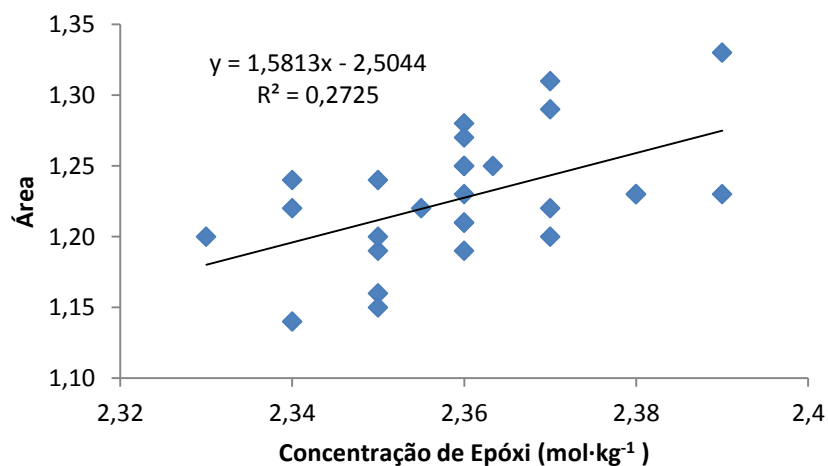


Figura 82 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1296 cm<sup>-1</sup>.



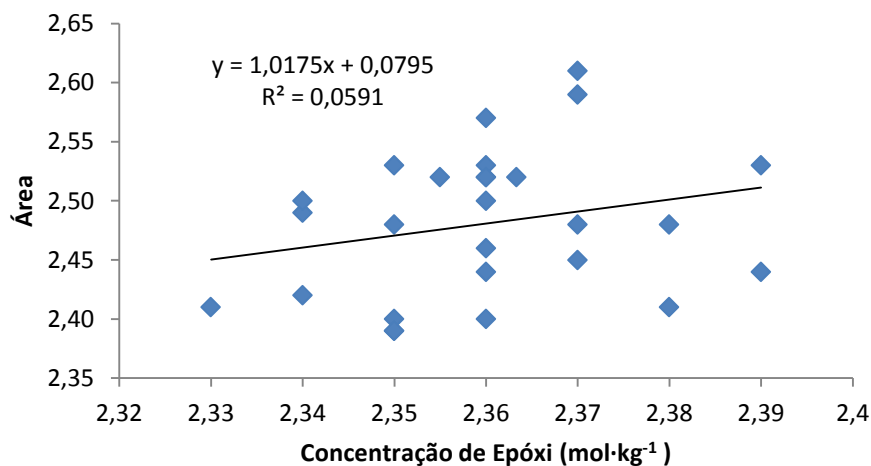


Figura 83 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 1181cm<sup>-1</sup>.

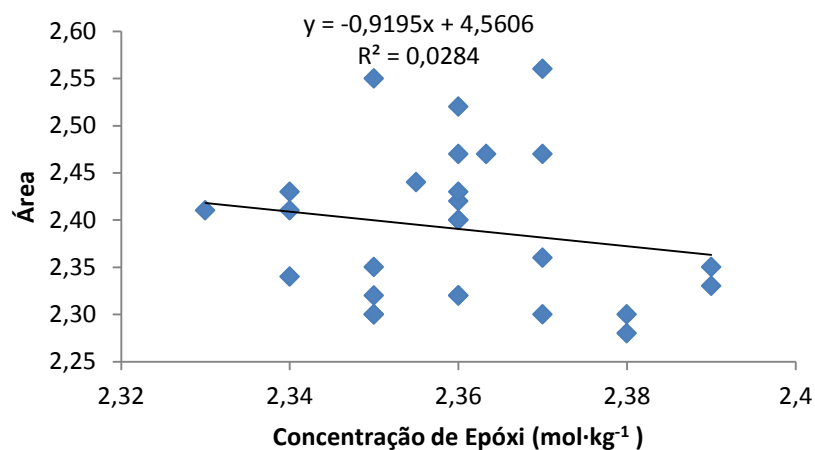


Figura 84 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 914 cm<sup>-1</sup>.

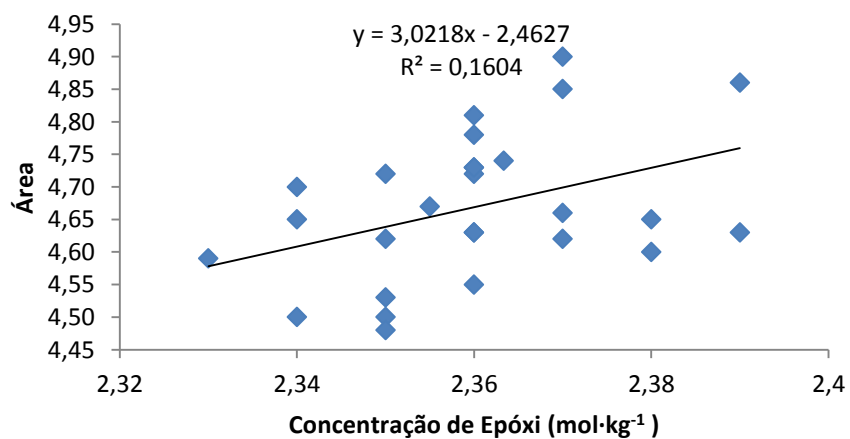


Figura 85 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 823 cm<sup>-1</sup>.

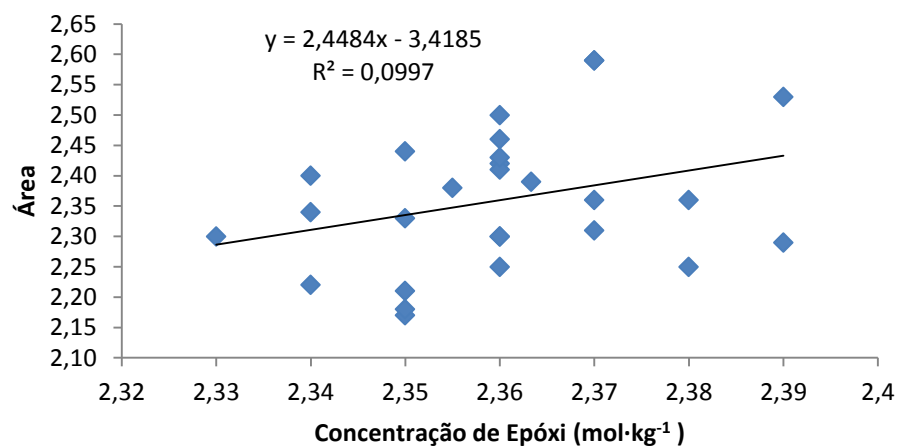


Figura 86 - Valores da área em função da concentração de epóxi, pico 557 cm<sup>-1</sup>.

## Anexo D - Tabelas com os valores das alturas e das áreas

*Tabela 20 - Valores da altura epóxi.*

SA	Picos						
	1606	1507	1181	1296	1236	914	823
Amostra 1.1	0,0829	0,3503	0,1644	0,0592	0,2161	0,1235	0,2706
Amostra 1.2	0,0825	0,3487	0,1590	0,0583	0,2099	0,1247	0,2696
Amostra 1.3	0,0828	0,3495	0,1628	0,0588	0,2165	0,1239	0,2705
Amostra 1.4	0,0840	0,3548	0,1670	0,0604	0,2231	0,1254	0,2747
Amostra 1.5	0,0805	0,3422	0,1535	0,0576	0,2090	0,1245	0,2634
Amostra 1.6	0,0860	0,3637	0,1796	0,0641	0,2430	0,1256	0,2812
Amostra 1.7	0,0826	0,3484	0,1587	0,0595	0,2190	0,1270	0,2690
Amostra 1.8	0,0817	0,3464	0,1588	0,0593	0,2165	0,1247	0,2678
Amostra 1.9	0,0817	0,3436	0,1523	0,0579	0,2060	0,1293	0,2667
Amostra 1.10	0,0883	0,3654	0,1700	0,0628	0,2294	0,1372	0,2858
Amostra 1.11	0,0837	0,3488	0,1562	0,0588	0,2136	0,1308	0,2716
Amostra 1.12	0,0828	0,3465	0,1548	0,0578	0,2089	0,1278	0,2696
Amostra 1.13	0,0832	0,3473	0,1545	0,0581	0,2116	0,1296	0,2702
Amostra 1.14	0,0848	0,3542	0,1617	0,0599	0,2155	0,1301	0,2755
Amostra 1.15	0,0862	0,3593	0,1669	0,0613	0,2233	0,1317	0,2807
Amostra 1.16	0,0866	0,3605	0,1707	0,0619	0,2254	0,1318	0,2835
Amostra 1.17	0,0861	0,3558	0,1621	0,0606	0,2195	0,1354	0,2785
Amostra 1.18	0,0822	0,3396	0,1517	0,0572	0,2033	0,1304	0,2657
Amostra 1.19	0,0855	0,3497	0,1579	0,0596	0,2125	0,1366	0,2752
Amostra 1.20	0,0840	0,3524	0,1610	0,0591	0,2155	0,1295	0,2750
Amostra 1.21	0,0851	0,3560	0,1603	0,0600	0,2188	0,1321	0,2762
Amostra 1.22	0,0842	0,3492	0,1566	0,0587	0,2111	0,1320	0,2731
Amostra 1.23	0,0845	0,3516	0,1610	0,0594	0,2141	0,1305	0,2746
Amostra 1.24	0,0828	0,3471	0,1555	0,0577	0,2078	0,1276	0,2688
Amostra 1.25	0,0808	0,3345	0,1498	0,0560	0,1984	0,1257	0,2629
Amostra 1.26	0,0803	0,3348	0,1466	0,0552	0,1954	0,1262	0,2622
Amostra 1.27	0,0805	0,3349	0,1448	0,0549	0,1935	0,1280	0,2630
Lab1.4	0,0870	0,3585	0,0605	0,2186	0,1589	0,1382	0,2795
Lab1.8	0,0802	0,3301	0,0546	0,1892	0,1413	0,1303	0,2609

*Tabela 21 -Valores área, epóxi.*

	Picos						
SA	1581	1507	1296	1236	1181	914	823
Amostra 1.1	0,28	5,16	1,23	7,76	2,48	2,28	4,65
Amostra 1.2	0,27	5,12	1,21	7,51	2,44	2,32	4,63
Amostra 1.3	0,28	5,15	1,22	7,78	2,48	2,30	4,66
Amostra 1.4	0,28	5,21	1,25	8,02	2,50	2,32	4,73
Amostra 1.5	0,27	5,01	1,19	7,42	2,40	2,30	4,53
Amostra 1.6	0,30	5,37	1,33	8,88	2,53	2,33	4,86
Amostra 1.7	0,28	5,13	1,23	7,81	2,44	2,35	4,63
Amostra 1.8	0,28	5,10	1,23	7,72	2,41	2,30	4,60
Amostra 1.9	0,28	5,09	1,20	7,31	2,41	2,41	4,59
Amostra 1.10	0,30	5,42	1,31	8,22	2,61	2,56	4,90
Amostra 1.11	0,28	5,15	1,22	7,54	2,49	2,41	4,65
Amostra 1.12	0,27	5,11	1,20	7,39	2,48	2,35	4,62
Amostra 1.13	0,27	5,13	1,21	7,47	2,46	2,40	4,63
Amostra 1.14	0,28	5,24	1,25	7,68	2,52	2,42	4,72
Amostra 1.15	0,29	5,32	1,28	8,00	2,57	2,47	4,81
Amostra 1.16	0,29	5,35	1,29	8,13	2,59	2,47	4,85
Amostra 1.17	0,29	5,27	1,27	7,81	2,53	2,52	4,78
Amostra 1.18	0,27	5,03	1,19	7,21	2,40	2,40	4,55
Amostra 1.19	0,28	5,21	1,24	7,53	2,53	2,55	4,72
Amostra 1.20	0,28	5,20	1,23	7,71	2,52	2,43	4,73
Amostra 1.21	0,29	5,23	1,25	7,79	2,52	2,47	4,74
Amostra 1.22	0,28	5,15	1,22	7,46	2,52	2,44	4,67
Amostra 1.23	0,28	5,20	1,24	7,64	2,50	2,43	4,70
Amostra 1.24	0,27	5,12	1,20	7,38	2,45	2,36	4,62
Amostra 1.25	0,27	4,96	1,16	7,04	2,39	2,30	4,50
Amostra 1.26	0,27	4,94	1,15	6,88	2,39	2,32	4,48
Amostra 1.27	0,26	4,96	1,14	6,76	2,42	2,34	4,50
Lab1.4	0,29	5,30	1,26	7,73	2,54	2,56	4,79
Lab1.8	0,26	4,86	1,14	6,60	2,33	2,40	4,44